ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

NEUNUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 139 FIGUREN IM TEXT, SOWIE DEM REGISTER ZUM XLVI.—XLIX. BAND

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1904

Inhalt des neunundvierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 26. Juli 1904.

Seite

Theodore William Richards u. *Willfred Newsome Stull*, Über eine neue Methode Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. Mit Anwendungen auf Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas. (Mit 3 Figuren im Text.) 1

Theodore William Richards, Die Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens. 4. Die Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken. (Mit einer Figur im Text.) 15

Max Bodenstein, Heterogene katalytische Reaktionen. II. Autokatalyse in heterogenen Systemen 41

Derselbe, Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie 61

Derselbe u. *Arthur Geiger*, Die Dissoziation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff 70

James Walker, Theorie der amphoteren Elektrolyte 82

Edward W. Morley, Über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen 95

F. Caubet, Die Verflüssigung von Gasgemischen. (Mit 6 Figuren im Text.) 101

Referate.

Berthelot, Über eine Beziehung zwischen der Intensität des Voltaschen Stromes und den Erscheinungen der Elektrolyse 118

Derselbe, Elektrolytische Wirkungen der Elemente aus zwei Flüssigkeiten: einer Säure und einer Base 121

Boley, P., Über Kontaktpotentiale 125

Boulouch, R., Über Gemische von Phosphor und Schwefel unterhalb 100°. (Mit einer Figur im Text.) 122

Bouzat, Ammoniakverbindungen des wasserfreien Kupferchlorids. Komplexe Radikale des Kupfers mit Ammonium 124

Charabot, E. u. J. Rocherolles, Studien über die gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten 122

Curie, Über das Atomgewicht des Radiums 121

Dubois, R., Die Kohlensäure als Regulator im energetischen Haushalt der Organismen . . 119

Forcrand de, Über Hydratation des Zinkoxyds 119

Henriet, H., Über eine neue organische Substanz in der atmosphärischen Luft 120

Hess, H., Über den Zusammenhang zwischen Schichtung und Bänderung der Gletscher . . 117

Johnsen, A., Biegungen und Translationen 117

Le Bon, G., Über die dissozierende Wirkung verschiedener Gebiete des Spektrums 119

Leduc, A., Über die Elektrolyse des Silbernitrats 118

Derselbe, Über das elektrochemische Äquivalent des Silbers 123

Derselbe, Elektrolyse von Salzgemischen 124

Derselbe u. Sacerdote, Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und das Tatesche Gesetz 120

132724

Seite

Moissan, H. u. Holt, Darstellung und Eigenschaften des Vanadiumsilizids 120
Recoura, A., Einwirkung der Salzsäure auf die Sulfate des dreiwertigen Aluminiums, Chroms und Eisens 121
Rinne, F., Beitrag zur Kenntnis der Umformung von Kalkspatkristallen und von Marmor unter allseitigem Druck 117
Rogers, O. F., Ein neuer Transporteur zur Bestimmung der Indizes der Kristallflächen . . 118
Sabatier, P. u. J. B. Senderens, Direkte Hydrogenisation der Azetylene nach der Kontaktmethode 120
Dieselben, Reduktion der Nitroderivate durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart fein verteilter Metalle 123
Diesselben, Direkte Hydrogenisation der Stickoxyde nach dem Kontaktverfahren 124
Simon, L. J., Über einen neuen azidimetrischen Indikator 124
Tschermak, G., Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform . 118
Viola, C., Beitrag zur Lehre von der Spaltbarkeit der Kristalle 117

Bücherschau.

Annuaire pour l'an 1904, publié par le bureau des longitudes 127
Carnot, A., Traité d'analyse des substances minérales. Tome II 125
Erhard, T., Einführung in die Elektrotechnik. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage 126
Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Vierte, neu berechnete und erweiterte Auflage 126
Ostwald, W., Malerbriefe 126
Pfeffer, W., Pflanzenphysiologie. 2. Auflage. Zweiter Band, zweite Hälfte 127
Thomson, J. J., Conduction of Electricity trough Gases 127
Walker, J., Introduction to physical chemistry 127

Heft 2.

Ausgegeben am 9. August 1904.

J. B. Goebel, Über die genauere Zustandsgleichung der Gase. II. (Mit 19 Figuren im Text.) 129
P. P. Fedotieff, Der Ammoniaksodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre. (Mit 5 Figuren im Text.) 162
Harald Lundén, Über Katalyse von Äthylazetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten 189
M. Centnerszwer, Über eine Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens. (Mit 5 Figuren im Text.) . 199
Johannes Brode, Die Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen 208
Friedrich Auerbach, Der Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen 217
Morris W. Travers, Mitteilung über die Bildung von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) 224
Emil Bose, Bemerkung zur Abhandlung der Herren Luther und Brislee: Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure 227
Rud. Wegscheider, Zur Abwehr 229
W. Nernst, Bemerkung zur vorstehenden Notiz von Herrn Wegscheider . . 232
A. Byk, Zweite Erwiderung an Herrn R. Wegscheider 233

Referate.

Aubel, E. van, Über den elektrischen Widerstand wenig leitender Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen 238

Seite

Derselbe, Über den elektrischen Widerstand des Bleisulfids bei sehr niedrigen Temperaturen 241
Baud, E., Über das Aluminiumfluorid 246
Derselbe, Über Kryolyte 248
Benton, J. R., Ein Verfahren zur Bestimmung des innern Widerstandes, das auf schnell polarisierende Zellen anwendbar ist 252
Berthelot, Neue Versuche über die Grenze der Stromintensität, bei welcher noch deutliche elektrolytische Wirkungen im Elektrometer auftreten 238
Derselbe, Über die Umwandlung des Diamants in schwarzen Kohlenstoff (Kohle) während der Oxydation, und über die isomeren Umwandlungen der Elemente während der Zersetzungen und Verbindungen 245
Derselbe, Über die Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs und ihre Rolle bei der Ausführung der Bestimmungen mittels der kalorimetrischen Bombe 243
Bloch, E., Über die Emanation des Phosphors 247
Bonzat, Wasserfreie Kupferammoniaksulfate 239
Bose, E., Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski: „Einige Messungen an Gasketten" 250
Boudouard, O., Über Legierungen des Kupfers mit Magnesium 242
Brochet, A., u. C. L. Barillet, Über doppelpolige Elektroden 243
Dieselben, Über doppelpolige Elektroden mit löslicher Anode 245
Coblentz, W., Vorläufige Mitteilung über die selektive Absorption von organischen Verbindungen 253
Curie, P., Über eine charakteristische Konstante des Verschwindens der induzierten Radioaktivität in einem abgeschlossenen Raum 248
Czepinski, V., Einige Messungen an Gasketten 249
Egli, J., Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden 250
de Forcrand, Über die Zusammensetzung der Gashydrate 245
Giran, H., Die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure 245
Derselbe, Thermische Untersuchung der Metaphosphorsäure 248
Guntz, Über eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallnitride 241
Guye, Ph. A., u. F. L. Perrot, Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz I 238
Dieselben, Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz II. (Mit 1 Fig. im Text.) 240
Henri, V., Allgemeine Theorie der Wirkung einiger Diastasen 244
Joannis, A., Über die Wirkung des Borchlorids auf gasförmiges Ammoniak 246
Lebeau, P., Über die Verbindungen des Siliziums mit Kobalt und ein neues Kobaltsilizid . 238
Leduc, A., u. P. Sacerdote, Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz . 240
Macchiati, L., Über die Photosynthese ausserhalb des Organismus 246
Magie, William Francis, Die spezifische Wärme von Lösungen 252
Mentrel, Über Baryumammonium und Baryumamid 241
Moissan, H., Synthese der wasserfreien Alkalihydrosulfite und Erdalkalihydrosulfite . . . 240
Derselbe, Über die Entzündungstemperatur und Brennbarkeit der drei Modifikationen des Kohlenstoffs im Sauerstoff 245
Derselbe, Über die Gegenwart von Argon in den Gasen der Quelle Bordeu zu Luchon und über die Gegenwart von freiem Schwefel im Schwefelwasser der Grotte 247
Derselbe, Über eine neue Darstellungsmethode des Siliziumhydrürs, Si_2H_6 247
Derselbe, Untersuchungen über das Jodpentafluorid 239
Derselbe u. Holt, Darstellung und Eigenschaften eines neuen Vanadiumsilizids 239
Moreau, G., Über den Halleffekt und die Beweglichkeiten der Ionen in der Salzflamme . . 247
Derselbe, Über die Ionisation einer Salzflamme 244
Moss, Sanford A., Allgemeines Gesetz für Dampfdrucke 253
Pellat, H., Eine Bemerkung zur Notiz des Herrn Ponsot: „Über die elektromotorische Kraft eines thermoelektrischen Elements" 249
Poehl, A. de, Wirkungen der Katalysatoren auf die Funktionen des Organismus 247
Ponsot, Eine Methode zur Auswertung der Temperaturen in absoluter Skala 249
Derselbe, Elektromotorische Kraft eines thermoelektromotorischen Elements 249
Recoura, A., Über Aluminiumchlorosulfat 241
Shearer, J. S., Die Verdampfungswärme der Luft 252
Smith, Arthur W., Die Bestimmung der Schmelzwärme des Eises 251
Thovert, J., Über eine Folgerung aus der kinetischen Theorie der Diffusion 239
Verneuil, A., Künstliche Bildung des Rubins durch Schmelzen 242
Wallerant, F., Über die Gruppierung von Kristallen verschiedener Art 243
Watteville, C. de, Über die Flammenspektra 248

Seite

Bücherschau.

Fischer, V., Vektordifferentiation und Vektorintegration 256
Frühling, R., Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung. Zweite, vermehrte Auflage 256
Gedikus, F. W., Das System der Kinetik im Grundriss 256
Herz, W., Über die Lösungen 255
Jahrbuch der Elektrochemie, herausgegeben von H. Danneel, IX. Jahrg. 256
Mulliken, S. P., A Method for the Identification of Pure Organic Compounds 255
Poincaré, Henri, Wissenschaft und Hypothese 254
Schilling, J., Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreich 253

Heft 3.

Ausgegeben am 30. August 1904.

Gustav Geffcken, Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung. (Mit 19 Figuren im Text.) 257
Hans Euler, Über Löslichkeitserniedrigung 303
Fritz Emslander u. *Herbert Freundlich*, Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung. (Mit 1 Figur im Text.) 317
Alph. Steger, Die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in *o*- und *p*-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl. (Mit 2 Figuren im Text.) . . . 329
C. A. Lobry de Bruyn u. *Alph. Steger*, Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in *o*-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl. (Mit 1 Figur im Text.) 333
Dieselben, Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung, Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl-, bzw. Äthylalkohol. (Mit 2 Figuren im Text.) 336
P. K. Lulofs, Die Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols. (Mit 1 Figur im Text.) 341
S. Tijmstra Bz., Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen. (Mit 11 Figuren im Text.) 345
C. L. Jungius, Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehrern aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen 368
G. Bakker, Antwort an Herrn Batschinski 376

Referate.

Bancroft, Wilder D., Bemerkung über das Gladstone-Tribesche Paar 382
Benson, Clara C., Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht von wässerigem Amylalkohol 381
Burgess, C. F., u. Carl Hambuechen, Der elektrolytische Gleichrichter 382
Byrnes, Eugene A., Voltasche Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten 382
Carhart, Henry S., Eine neuartige Konzentrationszelle 379
Derselbe, Eine thermoelektrische Theorie der Konzentrationszellen 379
Derselbe, Thermoelektromotorische Kraft ohne Temperaturunterschied 379
Derselbe, Die Rolle der thermoelektromotorischen Kräfte in einem Voltaelement 379
Franklin, Edward C., u. Hamilton P. Cady, Ionengeschwindigkeiten in Lösungen in flüssigem Ammoniak 383
Johnson, Woolsey Mc A., Die reversible Kupferoxydelektrode 382
Kahlenberg, Louis, Potentialunterschiede zwischen metallischem Kadmium und Lösungen von Jodkadmium in verschiedenen Lösungsmitteln 382
Marsh, A. L., Elektrolytische Zellen mit festem Elektrolyt 384

Seite

Mc Clellan, Wm., Das thermoelektrische Verhalten von Nickelnitrat 380
Mellor, J. W., Geschichte des Wasserproblems 380
Nichols, E. F., u. G. F. Hull, Über den durch Strahlung verursachten Druck 379
Patten, Harrison Eastman, u. William Ray Mott, Experimentelle Bestimmung der Einzelpotentiale der Alkalimetalle: Natrium und Kalium 384
Reed, C. J., Einige Erscheinungen bei elektrolytischer Leitung 381
Rinne, F., Über das Verschwinden und Wiedererscheinen des Magnetismus beim Erhitzen und Abkühlen von Magneteisenerz 384
Roeber, E. F., Eine thermodynamische Notiz über die Theorie des Edisonschen Akkumulators 381
Schwab, F. J., u. J. Baum, Elektrolytische Kupferraffination 381
Shepherd, E. S., Ein Apparat zur elektrolytischen Bestimmung von Metallen unter Verwendung einer rotierenden Kathode 380
Tory, H. M., u. H. T. Barness, Eine experimentelle Studie einiger Elektrodeneffekte . . 383
Vernadsky, W., Zur Theorie der Silikate 384
Walker, J. Wallace, u. Chas. S. Paterson, Der Einfluss einiger im Kochsalz befindlicher Verunreinigungen auf die Ausbeute an Natron beim Amalgamverfahren 382
Zimmermann, Y. G., Elektrische Metallabscheidung an rotierenden Kathoden 383

Heft 4.

Ausgegeben am 13. September 1904.

Harry C. Jones u. *Frederick H. Getman*, Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten. (Mit 23 Figuren im Text.) 385
H. P. Barendrecht, Enzymwirkung. I. (Mit 10 Figuren im Text.) 456
G. A. Hulett, Quecksilbersulfat und die Normalelemente. (Mit 3 Figuren im Text.) 483

Referate.

Ångström, K., Einige Bemerkungen zur Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure 502
Derselbe, Über die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte 502
Barnes, H. T., Über die Wärmekapazität des Wassers zwischen den Gefrier- und Siedepunkten nebst einer Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents, ausgedrückt in internationalen elektrischen Einheiten 503
Buchholz, Y., Der Wassergehalt des Kupferuranits 505
Callendar, H. L., Die thermodynamische Korrektion des Gasthermometers 502
Derselbe, Ununterbrochene elektrische Kalorimetrie 504
Dewar, J., Vortrag 502
Dixon, H. B., Über die Flammenbewegung bei Gasexplosionen 504
Forch, C., Die Änderung des Molekularvolumens gelöster Salze mit der Temperatur 508
Goldschmidt, V., Zur Mechanik des Lösungsprozesses 506
Goldstein, E., Über die durch Strahlen erzeugten Nachfarben 508
Jaeger, F. M., Über molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen 506
Derselbe, Über die Identität des Hallstädter Simonyits mit dem Astrakanit 507
Koenig, G. A., Über die künstliche Darstellung von Kristallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argentodomeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide . . 505
Linck, S., Beitrag zur Lehre von der Differentiation der Magmen 504
Leiss, C., Neues Kristallrefraktometer zur Bestimmung grösserer und mikroskopisch kleiner Objekte 507
Milch, L. Über eine Schmelze von Quarzkörnern und Kalk 505
Moses, A. J., Eglestonit, Terlinguait und Montroydit, neue Quecksilbermineralien von Terlingua in Texas 506
Park, G. J., Die Dicke der durch Kondensation an der Oberfläche eines festen Stoffes gebildeten flüssigen Schicht 503

Seite

Pfaff, F. W., Über Dolomitbildung 504
Przibylla, Das spezifische Gewicht des Sylvins, des Bischofits und des Karnallits und die Bildung des letztern aus seinen Komponenten 505
Rutherford, E., u. F. Soddy, Die Verflüssigung der radioaktiven Emanationen 503
Samojloff, J., Über Abreissungsfiguren auf Kalzit 506
Schmidt, G. C., Über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen 507
Siethoff, E. G. A., Beitrag zur Kristalluntersuchung im konvergenten polarisierten Licht . 505
Souza-Brandão, V. de, Über eine Skala von Lichtbrechungsindikatoren 505
Thiesen, M., Über die spezifische Wärme des Wasserdampfes 507
Thomson, J. J., Die Elekrizitätsladung auf einem gasigen Ion 503
Tutton, A. E. H., Das normale schwefelsaure Ammonium und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe 506
Wilson, H. A., Bestimmung der Ladung auf den mittels Röntgenstrahlen gebildeten Ionen . 503
Wright, F. E., Kristallographische Untersuchung 506

Bücherschau.

Bircher-Benner, M., Kurze Grundzüge der Ernährungstherapie 509
Hittorf, I. W., u. J. Plücker, On the Spectra of Ignited Gases and Vapours 510
Jickeli, C. F., Die Unvollkommenheit des Stoffwechsels 508
Rothé, E., Contribution à l'étude de la polarisation des électrodes 510

Heft 5.

Ausgegeben am 7. Oktober 1904.

Bernhard Schapire, Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen 513
G. Galeotti, Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen 542
K. Drucker, Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Säuren 563
Albert E. Dunstan, Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. (Mit 2 Figuren im Text.) 590
T. Estreicher, Über die Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd. (Mit 2 Figuren im Text.) 597
G. Bakker, Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen. (Mit 3 Figuren im Text.) 609
G. Helm, Bemerkung 618

Referate.

Arnold, C., u. C. Mentzel, Alte und neue Reaktionen des Ozons 628
Bach, A., Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde 626
Derselbe, Über das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd. Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens 626
Derselbe, Hydrotetroxyd und Ozonsäure 627
Baeyer, A., u. V. Villiger, Über Ozonsäure 627
Dieselben, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs 634
Dieselben, Dibenzalazeton und Triphenylmethan 635
Billitzer, J., Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen, kolloidalen Metallen 633
Biltz, W., Über kolloidale Hydroxyde 633
Bornemann, K., Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds 619
Brauner, B., u. A. Batel, Revision des Atomgewichts des Ceriums 621
Brunck, O., Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts 637

Seite

Bruner, L., u. St. Tolloczko, Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 620
Bruyn, C. A. L. de, Unlösliche anorganische Körper in kolloidaler Lösung 633
Chodat, R., u. A. Bach, Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle 628
Coehn, A., u. Y. Osaka, Studien über die Bildung von Metalloxyden. II. Über die anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung 621
Coehn, A., Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie 635
Connstein, W., E. Hoyer, u. H. Wartenberg, Über fermentative Fettspaltung . . . 632
Crae, J. Mc., u. W. E. Wilson, Über die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform 623
Drossbach, G. P., Über ultraviolette Absorptionsspektren 626
Ebert, H., u. P. Ewers, Das Entwicklungsgesetz des Hittorfschen Kathodendunkelraums . 626
Fichter, F., u. B. Mühlhauser, Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure 630
Fischer, E., u. C. Harries, Über Vakuumdestillation 638
Foerster, F., u. A. Friessner, Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung 636
Goldschmidt, H., u. H. Keller, Dynamische Untersuchung über die Bildung der Azofarbstoffe 631
Gomberg, M., Über das Triphenylmethyl 635
Graebe, C., Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite 631
Grunmach, L., Neue, nach der Kapillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 624
Hantzsch, A., u. Ad. Barth, Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze 629
Derselbe, u. F. E. Dollfuss, Charakteristik von Pseudosäuren durch die „Ammoniakreaktion" 629
Derselbe, u. E. Voegelen, Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol 629
Hantzsch, A., Über strukturisomere Quecksilbercyanurate 630
Derselbe, Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine 630
Hemptinne, A. de, Über den Einfluss des Druckes auf die Fortpflanzung einer Explosion in Gasen 626
Kultascheff, N. V., Über die Schmelzpunkte von Kalziumsilikat, Natriumsilikat und ihren Mischungen 620
Küspert, F., Über kolloidales Silber und Gold 633
Ladenburg, A., Über reines Jod 636
Liebermann, C., Notiz über die Löslichkeit des benzoesauren Silbers 633
Loew, O., Spielt Wasserstoffperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle? 628
Lutz, O., Über die Einwirkung des Ammoniaks auf halogensubstituierte Malonsäuren und ihren Homologen 630
Mathieu, J., Über die Kapillarität der Lösungen 624
Meyer, J., Über die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls 632
Mohr, O., Einfluss der Kohlensäure auf die Diastasewirkung 631
Müller, E., u. O. Friedberger, Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse 637
Olszweski, K., Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff 625
Paal, C., Über kolloidales Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Silber und Gold 633
Pockels, A., Über das spontane Sinken der Oberflächenspannung von Wasser, wässerigen Lösungen und Emulsionen 624
Price, J. S., Notiz über die Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze 627
Quincke, G., Untersuchungen über Oberflächenspannung 624
Richarz, F., Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd . . 620
Rimbach, E., Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II. . . . 633
Rosenheim, A., u. W. Loewenstamm, Über die Thiokarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze 623
Ruff, O., Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids (Dissoziationskatalyse) 632
Rupp, E., u. A. Schiedt, Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs 637
Dieselben, Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden 638

Seite

Sack, M., Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation 622
Sackur, O., Über die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs 634
Schenck, R., Über den roten Phosphor 631
Tafel, J., u. E. Pfeffermann, Elektrolytische Reduktion von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung 636
Thiel, A., Zur Jodometrie des Rhodanwasserstoffs 637
Traube, J., Die physikalischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte der Zustandsgleichung von van der Waals 620
Vanino, L., Über Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metallösungen 632
Walden, P., Über den mehrwertigen Sauerstoff 635
Derselbe, Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs 635
Wedekind, E., Über das Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure 638
Werner, A., u. J. Klien, Über Tetraquodiammin- und Diazidodiaquodiamminchromsalze . 630
Winkelmann, A., Über die Diffusion des Wasserstoffs durch Platin 626
Wuth, B., Über das Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen 634

Bücherschau.

Becker, H., Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle 640
Gibbs, J. W., Diagrammes et Surfaces thermodynamiques 638
Hamburger, F., Arteigenheit und Assimilation 639
Ramsay, W., Joseph Black, M. D. 639
Wagner, J., Über den Anfangsunterricht in der Chemie 640

Heft 6.

Ausgegeben am 6. Dezember 1904.

A. Byk, Zur Frage der Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch zirkularpolarisiertes Licht, ein Beitrag zur primären Entstehung optisch-aktiver Substanz. (Mit 16 Figuren im Text.) 641
A. Saposchnikow, Über die Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphthalin. (Mit 2 Figuren im Text.) 688
Derselbe, Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische. (Erste Abhandlung.) (Mit 1 Figur im Text.) 697
Jean Billitzer, Nachtrag zu meiner Abhandlung: Versuche mit Tropfelektroden usw. 709
Autoren-Register zu Band XLVI—XLIX 711
Sach-Register zu Band XLVI—XLIX 732

Über eine neue Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. Mit Anwendungen auf Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas[1]).

Von

Theodore William Richards und **Willfred Newsome Stull**[2]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

Man hat neuerdings vermutet, dass die Zusammendrückbarkeiten von Stoffen wahrscheinlich Zahlen von grosser chemischer Bedeutung sein werden, da ja das Volumen eines festen oder flüssigen Körpers teilweise durch den Binnendruck bestimmt sein muss, der mit der chemischen Affinität und der Kohäsion in Beziehung steht[3]).

Wenn man nun versucht, diese Bedeutung zu verfolgen, so fällt dem Forscher die Tatsache auf, dass nur wenig Zusammendrückbarkeiten genau bekannt sind. Nur zusammengesetzte organische Verbindungen sind viel studiert worden; aber ihr Verhalten unter Druck hängt von zu vielen Variabeln ab, als dass es leicht erklärt werden könnte. Elemente sind überhaupt nur vier untersucht worden, und mit Ausnahme von Quecksilber und Kupfer hat sich mit keinem mehr als ein einziger Forscher beschäftigt.

Um diese wichtige Lücke in der physikalisch-chemischen Wissenschaft auszufüllen, wurde die folgende Untersuchung unternommen. Ihr werden bald ähnliche ausgedehntere Publikationen folgen, in denen die Zusammendrückbarkeiten von so viel als möglich Elementen und einfachen Verbindungen behandelt werden sollen.

Die Bestimmung der Zusammendrückbarkeit wird manchmal für

---

[1]) Diese Arbeit ist ein abgekürzter Auszug einer Abhandlung, die als Monographie der Carnegie-Institution (Publikation Nr. 7) erschienen ist, und den Titel: „New Method for Determining Compressibility" trägt. Der vorliegende Auszug findet sich auch im Journ. Amer. Chem. Soc.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[3]) Richards, Proc. Amer. Acad. **37**, 1 (1902); **38**, 293 (1902); auch Diese Zeitschr. **40**, 169. 597; **42**, 129 (1902).

einen der schwierigsten physikalischen Prozesse gehalten. Die Schwierigkeit rührt hauptsächlich von der Tatsache her, dass unter Druck alle Teile jeden Apparates ihr Volumen ändern, und deshalb die Volumenverminderung der zu beobachtenden Substanz teilweise verdeckt wird. Vielleicht hat diese Schwierigkeit und zugleich der Mangel an Erkenntnis der Bedeutung dieser Zahlen die Forscher abgeschreckt, das Problem systematisch zu untersuchen.

Unsere Erfahrungen, die wir an abgeänderten ältern Methoden gemacht hatten, führten uns dazu, eine neue Methode zu erfinden, die alle Vorteile der alten besass und zugleich ihre Nachteile vermied. Das Wesentliche dieser Methode besteht darin, dass die Zusammendrückbarkeit der Substanz, die beobachtet werden soll, mit der einer Normalflüssigkeit verglichen wird. Dies geschieht, indem man die Mengen Quecksilber durch Wägung bestimmt, die man in den Apparat bringen muss, um das unter den verschiedenen Drucken verlorene Volumen zu ergänzen. Elektrische Kontakte zeigten an, wann der erwünschte Grad des Zusammendrückens erreicht war. Viele Fehler wurden dadurch ausgeschaltet, dass wir erst eine Reihe von Zusammendrückversuchen mit reinem Quecksilber machten, und dann eine andere, bei der so viel als möglich vom Quecksilber durch die zu untersuchende Substanz ersetzt war.

Zwei Formen des Apparats, der das Quecksilber enthielt, wurden erdacht, der eine für feste Körper, der andere für Flüssigkeiten. Der erstere bestand aus einem einfachen kurzen Reagensrohr und einem sehr gut eingeschliffenen hohlen Stopfen, der oben in ein feines Trichterrohr ausging, das mit einem dünnen, nach unten gerichteten Platindraht versehen war (Fig. 1).

Der Glasmantel wurde mit dem flüssigen Metall gefüllt und die Volumenänderung für die verschiedenen Drucke einfach dadurch gemessen, dass man das ganze Gefäss unter die Flüssigkeit im Druckgefäss des Cailletetschen Druckapparats setzte und nacheinander gewogene Quecksilbermengen hinzufügte, wobei jedesmal der Druck festgestellt wurde, der nötig war, um gerade die elektrische Verbindung zwischen dem Meniskus und dem Platinpunkt zu unterbrechen oder herzustellen. Die elektrische Anzeigemethode ist schon oft für ähnliche Zwecke benutzt worden, besonders von Barus und Amagat; aber nie gerade auf diese Weise. Wenn der Platindraht sehr fein zugespitzt ist, das Rohr um ihn herum etwa 1·5 mm im Durchmesser hat, und der Quecksilbermeniskus mit sehr reinem Wasser bedeckt ist, so sind die Angaben dieses Instrumentes überraschend konstant und zuverlässig. Selbst bei einer

so wenig zusammendrückbaren Substanz wie Quecksilber kann man den nötigen Druck leicht auf eine Atmosphäre genau bestimmen, was bei vielen hundert Atmosphären einen sehr kleinen relativen Fehler bedeutet. Der Druck, bei dem der Kontakt geschlossen wurde, wurde als wahrer Punkt angenommen, und nicht der, bei dem die Verbindung unterbrochen war, da ja unter den letztgenannten Umständen eine kleine Adhäsion zwischen Punkt und Quecksilber stattfinden könnte. Oft jedoch stimmten Unterbrechen und Wiederschliessen des Stromes innerhalb einer Atmosphäre überein.

Wenn die dünne Röhre weiter als 1·5 mm ist, so vermindert sich die Empfindlichkeit des Instruments; wenn sie dagegen viel enger als 1·5 mm ist, so werden durch den Draht leicht Quecksilbertropfen gefangen und festgehalten.

Die erheblichste mögliche Fehlerquelle ist jedoch das ungenaue Passen des Stopfens in die Glasröhre. Wenn ein schlecht eingeschliffener Stopfen benutzt wird, so dringt während des Versuchs das Quecksilber in die enge Ritze zwischen Stopfen und Röhre ein, was die Zusammendrückbarkeit der Versuchsflüssigkeit grösser erscheinen liesse, als sie wirklich ist. Diese Schwierigkeit kann dadurch ganz umgangen werden, dass man den Schliff mit einem kleinen Tropfen Wasser oder einer andern Flüssigkeit anfeuchtet, da diese alle Luft verdrängt und so den Eintritt von Quecksilber verhindert. Die minimalen Volumenänderungen dieses praktisch konstanten Tropfens Schmiermittel sind viel zu klein, um irgend welchen bemerkbaren Einfluss auszuüben, und wiederholte Versuche gaben immer dasselbe Resultat.

Der Stopfen wurde in seiner Lage durch eine starke Schnur festgehalten, die auf einem Gummistopfen auflag. Dieser hatte den Zweck, die nötige Elastizität zu geben; es ist in Fig. 1 durch punktierte Linien angedeutet. Um die Kompressionswärme wegzuleiten und den untern elektrischen Kontakt zu liefern, war Quecksilber um die untern zwei Drittel des Glasmantels gegossen. Der ganze Apparat wurde in einen Thermostat gesetzt, der auf 0·01° konstante Temperatur hielt.

Der obere Platindraht war mit einem isolierten Draht verbunden, der durch eine Glaskapillare lief, die in den obern beweglichen Teil des Cailletetschen Apparats eingekittet war, und der Kontakt wurde mit Hilfe einer schwachen Zelle und eines empfindlichen Zeigergalvanometers bemerkt. Wenn der Apparat an seinem Platze festgeschraubt war, wurde Druck gegeben, bis der Strom unterbrochen war, d. h. bis das Quecksilber so weit zusammengedrückt worden war, dass sein Meniskus unter die Platinspitze kam. Die Kompressionswärme war be-

trächtlich, da aber das innere Gefäss von Quecksilber umgeben war, so wurde die Wärme schnell in den grossen umgebenden Thermostaten abgeleitet. Konstanz der Druckablesungen, die zugleich Konstanz der Temperatur bedeutet, wurde immer in zehn Minuten erreicht.

Die Quecksilbermenge in dem Glasmantel wurde gewöhnlich so bemessen, dass die erste konstante Manometerablesung zwischen fünfzig und hundert Atmosphären lag, und dieser Punkt wurde dann als Ausgangspunkt für die Bestimmung benutzt. So wurden auch kleine Luftblasen als mögliche Fehlerquellen belanglos gemacht. Wie schon gesagt, wurde nun eine gewogene Quecksilbermenge durch das Trichterrohr (siehe Fig. 1) geschüttet, und dann wurde wieder Druck gegeben. Der Mehrdruck, der nötig war, um den elektrischen Strom wieder zu unterbrechen, entsprach dem Volumen des neu eingeführten Quecksilbers. Dies Verfahren wurde bis zu den grösstmöglichen Drucken fortgesetzt, und so wurden die Punkte einer Kurve gefunden, die die Differenzen der Zusammendrückbarkeiten von Glas und Quecksilber ausdrückt. Nur bei ganz genauer Arbeit braucht man die Zusammendrückbarkeit der kleinen Extravolumina des eingeführten Quecksilbers zu berücksichtigen, da ja die Vernachlässigung dieser Korrektion einen Fehler von nur 0·04 % für je 100 Atmosphären ausmacht.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Wenn nun ausser dem Quecksilber noch die Substanz, deren Zusammendrückbarkeit bestimmt werden soll, eingebracht wird und auf gleiche Weise eine neue Kurve bestimmt wird, so ist klar, dass die Differenzen zwischen diesen beiden Kurven die Differenzen der Kompressionen der neuen Substanz und des gleichen Volumens Quecksilber darstellen.

Bei Flüssigkeiten, die Quecksilber nicht angreifen, kann eine noch einfachere Anordnung gebraucht werden. In diesem Fall muss eine doppelt gebogene Röhre oben angebracht werden, um das für den elek-

trischen Kontakt nötige Quecksilber aufzunehmen. So erhält der Apparat die Form, die Fig. 3 zeigt; die eingeriebenen Hähne sind zum leichtern Füllen angebracht.

Für genaueste Arbeit würde es besser sein, diese Hähne wegzulassen und den Mantel dadurch zu füllen, dass man die Luft auspumpt, da die Hähne der Gefahr des Undichtwerdens ausgesetzt sind, selbst wenn sie sehr gut eingeschliffen sind, und da ihre Gegenwart eine kleine Unsicherheit bedingt, die von der kleinen Flüssigkeitsmenge herrührt, die sie in ihren Bohrungen enthalten. Bei unsern Versuchen konnte dieses kleine Volumen, das nur ungefähr 0·002 des Gesamtvolumens betrug, ruhig vernachlässigt werden. Man tut wohl, das Glas nicht bei zu hoher Temperatur zu füllen, und zwar wegen der wohlbekannten nachträglichen Volumenveränderung desselben. Anderseits konnten wir aber keine bemerkenswerte nachträgliche Volumenveränderung nach der Kompression bemerken.

Dies wird durch die Tatsache bewiesen, dass Versuchsreihen, bei denen von dem Quecksilber, nachdem es dem hohen Drucke ausgesetzt gewesen war, fortgenommen wurde, dieselben Resultate ergaben, wie diejenigen, bei denen das Quecksilber allmählich dazugegeben wurde.

Nachdem der Mantel völlig gereinigt worden war, wurde er mit Quecksilber gefüllt, und die Hähne *m* und *n* wurden geschlossen. Das Quecksilber wurde auf einen Punkt gebracht, der über dem tiefsten des Drahtes lag, und das Trichterrohr darüber wie vorher mit reinem Wasser gefüllt. Der Mantel wurde nun in das Druckgefäss des Cailletetschen Apparats gebracht und die den eingebrachten Mengen Quecksilber entsprechenden Drucke auf die schon beschriebene Art und Weise bestimmt. So wurde die Quecksilberkurve ermittelt.

Der grössere Teil des Quecksilbers wurde nun entfernt und der Rest, der kaum noch das U-Rohr füllte, mit dem Glas zusammen gewogen. Dann wurde die zu untersuchende Flüssigkeit eingesogen, so dass sie völlig die Luft verdrängte; und endlich wurde der äusserlich abgetrocknete Apparat wieder gewogen. So wurde das Gewicht der Flüssigkeit gefunden, die zusammengedrückt werden sollte.

Der Mantel wurde nun nochmals in das Druckgefäss nach Cailletet gebracht, und es wurden wieder die Drucke bestimmt, die den zugefügten Quecksilbermengen entsprachen. Diese neuen Zahlen ergaben die Kompressionskurve der Flüssigkeit und des Quecksilberrestes. Die Differenzen der Gewichte der zugefügten Quecksilbermengen für jeden gegebenen Druck, wie wir sie in den zwei Kurven finden, ergeben durch eine einfache Rechnung die Differenzen zwischen der Kompression des

gegebenen Flüssigkeitsvolumens und des gleichen Volumens Quecksilber; woraus die Zusammendrückbarkeit leicht berechnet werden kann. Denen, die nach dieser Methode experimentieren wollen, gebe ich den Rat, wegen der Einzelheiten sowohl für das Entwerfen der Kurven als auch das Berechnen die Originalarbeit zu lesen.

Für den Fall, dass die Flüssigkeiten das Quecksilber angreifen, konnte dieser letztere Apparat nicht gebraucht werden; solche Flüssigkeiten wurden hermetisch in sehr dünnwandige, flache, biegsame Glasgefässe eingeschlossen, die keinen andern Stoff enthielten. Die eigene Volumenverminderung dieser Gefässe unter Druck wurde bestimmt, wie wenn sie homogene feste Körper wären, indem sie in dem erstbeschriebenen Glasmantel unter Quecksilber zusammengedrückt wurden. Die Korrektion für die Volumenänderung des Quecksilbers und des Glases kann leicht ermittelt werden, wenn die Gefässe zuerst völlig mit Quecksilber gefüllt untersucht werden.

Da ja die Gefässe so dünn waren, dass sie unter einem Druck von weniger als $^1/_4$ Atmosphäre zerbrachen, so musste der Druck in ihnen ungefähr derselbe sein wie aussen. Viel Erfahrung und Kunst wurde darauf verwendet, zu verhüten, dass diese Gefässe nicht durch den Auftrieb des Quecksilbers zerbrachen; und eine ganze Anzahl sehr ärgerlicher Zufälle haben hier ihre Ursache. Es ist jedoch ganz gut möglich, ein Glasgefäss anzufertigen, das mehrere Kubikzentimeter Inhalt hat, sein Volumen unter Druck um 5% ändert und doch stark genug ist, das Eintauchen in Quecksilber auszuhalten. Wir haben unsere Versuche mit solchen Gefässen gemacht. Die Zeichnung Fig. 2 zeigt eins von ihnen. Die flachen Seiten werden am besten durch geschickt geleitetes Erhitzen der zuerst gefertigten Zylinder erreicht.

Zum Füllen wurde zuerst der Hals des Gefässes dickwandig ausgezogen, so, wie es durch die punktierten Linien in Fig. 2 gezeigt wird. Nachdem es mit Hilfe eines kapillaren Trichterrohres gefüllt worden ist, wird das Gefäss in Eis und Wasser eingepackt. Wenn die Flüssigkeit sich so sehr zusammengezogen hat, dass sie den verengten Teil weit über dem Meniskus lässt, so wird dieser enge Teil zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen, wobei das Gefäss selbst durch Asbest gegen die Wärme geschützt wird. Dann wurde das Gefäss um 1 oder 2° erwärmt, so dass die kapillare Spitze mit Flüssigkeit gefüllt war, und diese dann durch Zuschmelzen geschlossen; gewöhnlich zeigte sich keine sichtbare Spur Luft, nie aber eine messbare. Das Glasgewicht für das Gefäss wurde immer bestimmt, entweder indem wir die abgeschmolzene Spitze von dem ursprünglichen Gewicht abzogen, oder auch, indem wir die

Scherben nach dem Versuch wogen. Das Gewicht der eingeschlossenen Flüssigkeit erhält man, wenn man das abgeschmolzene Gefäss wägt und das Glasgewicht abzieht.

Da das Gefäss bei 2 oder 3° über Null gefüllt worden war, so presste die Ausdehnung der Flüssigkeit bei 20° die Wände nach aussen, und so wuchs die Möglichkeit, dass das Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur sich genügend zusammendrücken liess, sehr. In der Rechnung wurde die kleine Zusammendrückbarkeit des Glases an dem Gefäss berücksichtigt.

Die vollständige Gleichung zur Berechnung der Ergebnisse ist die folgende:

$$\beta = \left(\frac{(w-w')(1-P_1\beta')}{13{\cdot}546} + \frac{w''}{d}(P_1-P_2)(\beta'-\beta'')\right)\frac{D}{W(P_1-P_2)} + \beta',$$

wobei β, β' und β'' die mittlern Zusammendrückbarkeiten von der zu untersuchenden Substanz, Quecksilber und Glas bedeuten;

w und w' bedeuten die beiden Quecksilbergewichte, die in den beiden obenerwähnten Versuchsreihen der Druckveränderung $P_1 - P_2$ entsprechen;

w'' und W bedeuten das Gewicht des dünnen Glases und das der Substanz;

d und D bedeuten die Dichten des Glases und der Substanz;

13·546 ist die Dichte von Quecksilber bei 20°.

In besondern Fällen kann diese Gleichung ohne merklichen Fehler abgekürzt werden. Die ganze Auslegung der Gleichung und ihrer abgekürzten Formen lese man in der Originalarbeit nach.

Bei der Messung der Drucke mussten wir natürlich hauptsächlich von dem hydraulischen Zeigermanometer abhängen, das von Schaeffer und Budenberg hergestellt und garantiert ist. In Hinblick auf die ausgedehnte Erfahrung dieser Firma und die Tatsache, dass das Manometer durch die Genfer Kommission geeicht war, konnten wir kaum an der Zuverlässigkeit ihrer Arbeit zweifeln.

Die Teilung ging bis 1000 Atmosphären und zeigte nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten an, wie der Eichschein und unsere sorgfältigen Versuche zeigten. Wir prüften es mittels unsers neuen Flüssigkeitsmanometers, das auf Seite 12 beschrieben ist, indem wir das letztere bei konstanter Temperatur hielten und die Temperatur des Zeigerinstrumentes variierten. Die Temperatur des Zimmers, in dem die Experimente vorgenommen wurden, war gewöhnlich nur wenig von 20° verschieden. Daher konnte keine Störung durch Temperaturwechsel eintreten, selbst wenn der Temperaturkoeffizient gross gewesen wäre.

Noch einige Tatsachen sprechen für die grosse Genauigkeit des Manometers. So kann man z. B. die grosse Exaktheit anführen, mit der die einzelnen Ablesungen für die verschiedenen Kurvenpunkte übereinstimmten.

Nachdem die Arbeit vollendet worden war, wurde das Instrument an Schaeffer und Budenberg zurückgeschickt, um von neuem genau geeicht zu werden. Das Ergebnis war sehr befriedigend, da nur unwesentliche Fehler im untern Teil der Skala vorhanden waren, und der Fehler für 500 Atmosphären nur 0·1% betrug.

Was auch immer der Fehler des Manometers gewesen sein mag, so sind die Ergebnisse doch relativ zueinander genau; überdies können sie leicht zu beliebiger zukünftiger Zeit korrigiert werden, und zwar mit Hilfe unserer Bestimmungen der Differenz zwischen der Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers und der des Wassers. Wir selber hoffen bald so jede Korrektur, die sich als nötig erweist, anbringen zu können. Nichtsdestoweniger erscheint es in Hinblick auf die festgestellten Tatsachen sicher, dass die möglichen Ungenauigkeiten des Manometers höchstens den zweiten Differentialquotienten beeinflussen können, und nicht den mittlern Wert der Zusammendrückbarkeit. Daher haben die folgenden Ergebnisse Bedeutung, selbst wenn ein möglicher Fehler des Manometers nicht gefunden worden wäre.

Die Substanzen, deren Zusammendrückbarkeit von uns bestimmt worden ist, sind Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Bromoform, Phosphor und Wasser, während wir aus den Ergebnissen noch Zahlen für die Zusammendrückbarkeit von Glas und einen ungefähren Wert für diejenige von flüssigem Chlor gewinnen können. Die Temperatur war immer 20°.

Zuerst wurde, anschliessend an Amagats Ergebnisse für die Zusammendrückbarkeit von Quecksilber bei schwachen Drucken und ihre Änderung bei Glas für ein weites Druckgebiet, die Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers und unserer besondern Glassorte bis zu 600 Atmosphären bestimmt. Die Einzelheiten dieser Bestimmungen befinden sich ausführlich in der Monographie der Carnegie Institution, die auch die ganze Berechnung der Versuche enthält; aber hier können wir sie vernachlässigen, da ihr Einfluss auf die Zahlen der andern zusammendrückbaren Substanz nur klein war.

Die Stoffe Brom, Jod, Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor und Wasser wurden alle in genügender Reinheit hergestellt. Das Brom war natürlich auf die beschriebene Art und Weise in ein zusammendrückbares Gefäss eingeschmolzen; und das Jod wurde in ein

gleiches Gefäss unter Wasser gebracht, wobei besondere, in der ausführlichen Abhandlung beschriebene Vorsichtsmassregeln getroffen wurden, um das Ergebnis für die veränderte Löslichkeit des Jods in Wasser zu korrigieren. Der Phosphor wurde unter Wasser in einem umgekehrten kleinen Probierrohr untersucht. Mit Wasser wurden Versuche in beiden Apparaten angestellt, und da mit beiden gleiche Resultate erhalten wurden, so darf man wohl annehmen, dass sie alle beide ihren Zweck wohl erfüllten. Überdies stimmten die Zahlen für Wasser gut mit den besten frühern Versuchsergebnissen überein. Um das Nichtvorhandensein einer dauernden Kompression bei jedem der betreffenden festen Körper beweisen zu können, wurden Beobachtungen angestellt, bei denen das Quecksilber, nachdem es den höchsten Druck ausgehalten hatte, herausgenommen wurde, wie es vorher auf gewöhnliche Weise in Portionen hinzugesetzt worden war. Es wurde aber in keinem der beobachteten Fälle eine dauernde Volumenänderung bemerkt.

Durch Extrapolation der Werte für Brom und Jod und durch den Vergleich von Chloroform und Bromoform wurde der Wert der Zusammendrückbarkeit des flüssigen Chlors ungefähr geschätzt.

Wenn wir nun die Ergebnisse unserer Arbeit mitteilen wollen, so entsteht die Frage, welche Einheiten wir am besten annehmen sollen. Es ist sehr zu bedauern, dass die wissenschaftliche Welt keine weniger willkürliche Einheit für den Druck eingeführt hat, als die einer Atmosphäre. Die Schwierigkeiten sind nun noch dadurch gewachsen, dass es in der Technik gebräuchlich ist, dieses Wort gleichzusetzen mit dem Drucke eines Kilogramms auf 1 qcm. Die wachsende Tendenz für die Annahme des *cgs*-Systems führt auf den Gebrauch einer folgerichtigen Einheit auch für diese Dimension. Könnte nicht der Druck einer Dyne auf 1 qcm passend als ein Bar bezeichnet werden? (Griechisch: $\beta\alpha\rho o\varsigma$ = Druck, Gewicht.) Dieser Vorschlag wird gemacht, da der praktische Gebrauch einer Einheit immer durch eine kurze genaue Wortbezeichnung sehr erleichtert wird. In diesem Fall würde der Druck einer Megadyne auf 1 qcm als Megabar bezeichnet werden, ein Name, der nicht schwieriger als Atmosphäre ist und doch um vieles genauer. Dieselbe Einheit, aber noch ohne Namen, ist schon lange von Ostwald[1]) als wissenschaftlicher gegenüber der jetzt gebräuchlichen Einheit ver-

[1]) Grundriss der allgem. Chemie 54 (1899). Später haben wir noch erfahren, dass derselbe Vorschlag auch dem internationalen Kongress 1900 gemacht worden ist, aber nicht angenommen wurde. Das Wort Barie war für den Druck einer Dyne auf einen Quadratzentimeter vorgeschlagen worden.

teidigt worden. Das Megabar beträgt: $\frac{1000}{980{\cdot}6} = 101{\cdot}98\,\%$ eines Kilogramms auf 1 qcm, oder $\frac{101{\cdot}98}{1033{\cdot}2} = 98{\cdot}703\,\%$ einer Atmosphäre, und ist gleich dem Druck, der durch 75·015 cm Quecksilber bei 0° auf dem 45. Breitegrad bestimmt ist. Dieser Druck liegt dem durchschnittlichen Atmosphärendruck in allen Laboratorien der Welt näher, als die gewöhnlich benutzte willkürliche Atmosphäre. Wenn ein Megabar in dem Volumen eines Kubikzentimeters oder Milliliters wirkt, so leistet es eine Arbeit von einem Megaerg oder einem Zehnteljoule.

In Hinblick auf diese Umstände, und um zum Gebrauch rationeller Einheiten anzuregen, sind die untenstehenden Ergebnisse in Megabars ausgedrückt worden. Um auch denen, die mit dem Gegenstand nicht vertraut sind, einen raschen Einblick in die Bedeutung der untenstehenden Zahlen zu geben, sei erwähnt, dass die erste Zahl, die unter der Formel des Wassers steht, bedeutet, dass unter dem Drucke eines Megabars (d. i. 0·987 Atmosphären), ein Liter Wasser sein Volumen um 0·0000452 Liter vermindert oder um 0·0452 ccm.

Zusammendrückbarkeiten bei 20·00°.
Die untenstehenden Werte sind, um Raum zu sparen, mit 10^6 multipliziert.
[Klammern] bedeuten teilweise Extrapolation.

Drucke in Megabars	J_2	Br_2	Cl_2	CCl_4	$CHCl_3$	$CHBr_3$	H_2O	P_4	Hg
0—100	[13]	[62·5]	[116]	[90·0]	[93·2]	[50·1]	[45·2]	[21·3]	[3·88]
100—200	13	57·4	[108]	88·3	88·1	46·7	44·1	20·8	3·82
200—300	13	53·7	[100]	82·0	78·7	43·3	41·8	20·3	3·79
300—400		51·2	[89]	74·2	71·6	41·3	41·1	20·2	3·76
400—500		49·0	[83]	68·6	66·6	[40·3]	[39·4]	20·0	3·71

Ein Blick auf die Tafel oben zeigt uns, dass alle untersuchten Substanzen, wie auch schon die von Barus untersuchten, einen Abfall der Zusammendrückbarkeit mit steigendem Druck zeigen. Dieser Abfall ist jedoch keinesfalls eine einfache Funktion. Wenn wir die Fälle von Chlor und Jod, deren Genauigkeit für eine Diskussion dieser Art nicht genügt weglassen, so zeigen die andern Substanzen den folgenden prozentualen Abfall in ihren Zusammendrückbarkeiten zwischen 100 und 500 Atmosphären:

$CHCl_3$ 29, CCl_4 26, Br_2 21, $CHBr_3$ 20·6, H_2O 13, Hg 4.

Diese Reihe ist nach der Grösse der Zusammendrückbarkeiten angeordnet, und es zeigt sich eine stetige Abnahme; man kann daraus folgern, dass unter sonst gleichen Umständen die Zusammendrückbarkeit grösser ist, je grösser die prozentuale Abnahme derselben mit steigendem

Drucke ist. Dass aber auch andere Umstände diese Beziehung beeinflussen, geht daraus hervor, dass Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid deutlich verschiedene zweite Differentialquotienten geben, obwohl ihre ersten Differentialquotienten bei 150 Atmosphären vollständig übereinstimmen. Ferner haben Bromoform und Wasser beinahe dieselben Zusammendrückbarkeiten, und dennoch ist die Änderung dieser Zusammendrückbarkeit unter Druck bei beiden deutlich verschieden. Solche Unterschiede wie diese müssen auf besondere Eigenheiten der zusammensetzenden Elemente zurückgeführt werden und auf die Beschaffenheit der Binnendrucke in jeder Substanz.

Wenn der Theoretiker weiter geht, als bis zu einem Vergleich, wie diesem, und es versucht, mathematische Ausdrücke für diese Kurven zu finden, so begegnet er einem sehr ernsten Hindernis. Die Abweichung von der rein linearen Gleichung $x = ay$ ist nicht genügend grösser, als der mögliche Manometerfehler, um ihre genaue Beschaffenheit klar erkennen zu lassen. Man könnte auch darauf hinweisen, dass die parabolischen Gleichungen, die von Barus für die von ihm untersuchten organischen Flüssigkeiten vorgeschlagen wurden, einer sogar noch grössern experimentellen Unsicherheit unterworfen sind, so dass es nur sicher ist, wenn wir sagen, dass wir bis jetzt noch keine Zahlen kennen, die uns eine genügende Unterlage für die Bestimmung des Gesetzes bieten, dem der Wechsel der Zusammendrückbarkeit bei den verschiedenen Drucken folgt. Wir hoffen, mit genauern Versuchen, die mit grössern Substanzmengen und einem vollkommenern Manometer unternommen werden sollen, in Zukunft auch nach dieser Richtung Fortschritte zu machen.

Es ist bereits zu Anfang dieser Arbeit erwähnt worden, dass die Stoffe sich beim Zusammenpressen erwärmen. Diese Erhitzung verursacht eine Wärmeausdehnung, die so gross ist, dass die erste Stromunterbrechung erst bei einem viel höhern Drucke stattfindet, als der wahre Druck für isotherme Kompression wäre.

Da ja die Substanz selbst das messende Medium ist, wurde es für möglich gehalten, dass diese plötzliche Selbsterhitzung ein Mittel hergab, das Nachhinken, welches jede Form von Thermometer in sich einschliessen muss, zu vermeiden, und dass es so möglich ist, eine genauere Messung der adiabatischen Temperatursteigerung bei der Kompression auszuführen, als bei jeder andern Methode, bei der ein Thermometer benutzt wird.

Die Temperatur, auf welche die Flüssigkeit sich erwärmt, kann leicht berechnet werden, wenn der Druckunterschied zwischen dem

adiabatischen und dem isothermen Zustand bekannt ist. Der Zustand des Glases hat keinen so grossen Einfluss, wie man vermuten könnte. So wurde gefunden, dass Quecksilber sich um 1°, Wasser um über 2° erwärmt, wenn man es einem plötzlichen Druck von 500 Atmosphären unterwirft. Das schnelle Abkühlen durch den Mantel schliesst wahrscheinlich einen grossen Fehler ein; die Resultate werden mehr als vorläufige Beispiele einer Anwendung des Apparates angegeben und nicht als genaue Auswertung der Wirkung. Mit grössern Vorsichtsmassregeln wird wohl ein genaueres Ergebnis sich erreichen lassen, und wir beabsichtigen, die Methode noch genauer zu prüfen.

Die Eigenschaften einiger weniger Substanzen dienen als bequemstes und allgemein gebräuchliches Mittel dazu, durch Vergleich die Eigenschaften aller Substanzen und die verschiedenen Energiearten zu definieren. So dienen spezifisches Gewicht und spezifische Wärme gewöhnlich dazu, Dichten und Wärmekapazitäten zu bestimmen; die Temperaturskala ist durch triple, quadruple oder andere feststehende Punkte einzelner Elemente oder einfacher Verbindungen bestimmt und nochmals untergeteilt durch die Druckzunahme des Wasserstoffs bei konstantem Volumen; elektromotorische Kräfte finden wir durch Vergleich mit einem Clark- oder Westonelement; Elektrizitätsmengen sind durch die Mengen reinen Metalls bestimmt, die aus den Ionen abgeschieden werden können usw. Es erscheint wünschenswert, die hohen Drucke in gleicher zweckmässiger Weise zu definieren, indem man sie in Beziehung zu der Zusammendrückbarkeit einer oder mehrerer leicht rein zu erhaltender, leicht zusammenpressbarer Flüssigkeit setzt. Das Problem kann als ein schwieriges betrachtet werden, weil der Apparat, der das Material enthalten soll, durch den Druck verdrückt werden könnte; aber mit Hilfe unseres Glasmantels kann man leicht ein brauchbares Resultat erzielen.

Wenn Glas eine definierte Substanz wäre, so würden die Zahlen auf der obenstehenden Tabelle für die Zusammendrückbarkeit des Wassers oder des Quecksilbers allein das gewünschte liefern. Wenn man z. B. unsere Zahlen für Wasser aufzeichnet, so kann man genau sehen, dass bei einem Glasgefäss, das 18·75 Milliliter Wasser und 1·9 Milliliter Quecksilber bei 20° enthält, 100 Megabar 1·070 g zugefügtem Quecksilber entsprächen, 200 Megabar würden 2·127 g zuzufügendem Quecksilber entsprechen usw. Das gleiche Verhältnis von Volumenänderung und ganzem Volumen von Wasser und Quecksilber würde in einem Glasgefäss von anderer Grösse bestehen. Leider ist jedoch die Zusammendrückbarkeit der verschiedenen Glassorten nicht gleichmässig genug, um eine solche Folgerung genauer als auf 0·3% zuzulassen.

Andererseits ist aber die Differenz zwischen der Kompression des Wassers und der des Quecksilbers, wie wir sie mit einem Mantel dieser Art finden, ganz bestimmt und unabhängig von allen Ungenauigkeiten, die mit dem Glas verbunden sind. Diese Differenz kann jederzeit dazu dienen, jedes andere Manometer mit dem von Schaeffer und Budenberg zu vergleichen, so dass jeder, der ein ungenaueres Manometer hat, seine Ablesungen korrigieren kann, wie auch jeder, der ein genaueres hat, unsere Ablesungen verbessern mag.

Die beste Methode, diesen Vergleich auszuführen, würde sein, verschiedene Versuchsreihen zuerst mit Quecksilber, dann mit Wasser in einem gegebenen Glasmantel auf die oben beschriebene Weise zu machen, und dann die Ergebnisse aufzuzeichnen und die Differenzen mit unsern zu vergleichen. Die Kurven weichen von geraden Linien so wenig ab, dass man sie mit grosser Genauigkeit ziehen kann, indem man ein dünnes Lineal, das aus Holz mit gleichmässiger Maserung gefertigt ist, biegt, bis alle Punkte bedeckt sind.

Aus unsern vorläufigen Versuchen ergibt sich, dass wahrscheinlich die Empfindlichkeit unseres Manometers sehr gross ist. Unter günstigen Bedingungen ist es möglich, $^1/_{20}$ Atmosphäre anzuzeigen, d. h. ein Teil von 20000.

Wir haben uns vorgenommen, die Auswertung dieser manometrischen Methode mit grösserer Genauigkeit, als es bisher möglich war, in einem von Glasschliffen freien Apparate auszuführen. Die gegenwärtigen Ergebnisse in dieser Richtung müssen vorläufig als erfreulich bezeichnet werden, aber sie können noch ein jetzt unerreichbares Ziel bieten.

Zum Schluss ist es uns ein Vergnügen, unserer grossen Verpflichlung gegen den Cyrus M. Warren Fond für die Unterstützung im ersten Teil der Untersuchung und der Carnegie Institution für Hilfe beim letzten Teil, Ausdruck zu geben.

In der Untersuchung ergaben sich folgende Beiträge zu unserer Kenntnis der Zusammendrückbarkeit:

1. Es wurden die praktischen Schwierigkeiten vieler alter Methoden gezeigt.

2. Es wurden neue Methoden erdacht, welche bei fast allen Flüssigkeiten und festen Körpern anwendbar sind. Das Wesentliche dieser neuen Methoden liegt darin, dass jede Substanz mit Quecksilber verglichen wird, indem man mit Hilfe von kleinen eingeführten Quecksilbermengen die Drucke feststellt, die nötig sind, das ganze System bis zu einem festen Punkte, mit elektrischer Bestimmung, zu komprimieren.

Feste Körper, die Quecksilber angreifen, werden in Wasser getan, und Flüssigkeiten, die Quecksilber angreifen, werden in sehr dünne zusammendrückbare Glasgefässe eingeschmolzen.

3. Mit Hilfe dieser Methoden wurden die Zusammendrückbarkeiten von Jod, Brom, Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas in Beziehung auf das Quecksilber bestimmt, und zwar in den meisten Fällen über ein Gebiet von 500 oder 600 Atmosphären. Aus einigen von diesen Zahlen wurde die Zusammendrückbarkeit von flüssigem Chlor geschlossen.

4. Das Wort Megabar wird als zweckmässiger Name für die logische Druckeinheit, den Druck einer Megadyne auf 1 qcm vorgeschlagen. Das Megabar ist 0·987 Atmosphären.

5. Indem man den Druck in dieser Einheit ausdrückte, wurden die mittlern Zusammendrückbarkeiten $\left(\frac{\Delta V/V}{\Delta p}\right)$ der verschiedenen Substanzen wie folgt zwischen 100 und 200 Atmosphären bestimmt: Jod 0·000013, Brom 0·0000574, Chlor 0·00011 (?), Kohlenstofftetrachlorid 0·0000883, Chloroform 0·0000881, Bromoform 0·0000467, Wasser 0·0000441, Phosphor 0·0000208, Glas 0·00000231 (Quecksilber 0·00000382, Amagat).

6. Die Zusammendrückbarkeiten der genannten Substanzen wurden verglichen mit Rücksicht auf ihre relative Abnahme bei wachsendem Druck.

7. Es wurden angenäherte Bestimmungen der Kompressionswärme des Wassers und des Quecksilbers gemacht.

8. Ein neues Manometer zum Kalibrieren von Manometern für hohen Druck wurde vorgeschlagen.

Chemical Laboratory of Harvard College,
Cambridge, Mass., Juni 1903.

Die
Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens.
4. Die Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken[1]).

Von

Theodore William Richards[2]).

(Mit einer Figur im Text).

(Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium des Harvard College).

In frühern Arbeiten über dieses Thema[3]) ist gezeigt worden, dass viele Tatsachen für das Vorhandensein einer gewissen Beziehung zwischen dem von festen Körpern und Flüssigkeiten eingenommenen Volumen und ihren von Kohäsion und chemischer Affinität verursachten Binnendrucken sprechen.

Wenn eine Beziehung zwischen Volumen und Binnendrucken wirklich vorhanden ist, so wird das Volumen, welches das g-Äquivalent eines festen Stoffes einnimmt, eine ebenso wichtige und wesentliche Eigenschaft der Stoffe, wie jede andere.

Wenn man versucht, diese Tatsachen mit Hilfe der Atomhypothese zu erklären, so ergeben sich zwei Möglichkeiten:

Entweder gibt es relativ unzusammendrückbare Atome in einem zusammenpressbaren Zwischenraum, oder aber die Atome selbst sind zusammendrückbar und sind in festen Körpern und Flüssigkeiten in Berührung mit ihren Nachbarn. Die erste Hypothese ist die, welche für gewöhnlich angenommen wird, aber sie scheint uns durch mehrere unüberwindbare Schwierigkeiten beengt zu sein. Die Natur des angenommenen leeren Raumes zwischen den einzelnen Molekülen eines festen Körpers lässt sich nicht leicht vorstellen; denn wenn sie von dem Stoss der Wärmevibrationen kleiner harter Teilchen herrührt, so ist der Unterschied zwischen einem festen Körper und einem Gas nicht

[1]) Diese Arbeit wird gleichzeitig in den Proc. Amer. Acad. 1904 veröffentlicht.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[3]) Richards, Proc. Amer. Acad. **37**, 1 (1901); 399 (1902); 380. 293 (1902); auch Diese Zeitschr. **40**, 169. 597 (1901); **42**, 129 (1902).

genügend ersichtlich. Vielmehr besitzt Eis auch bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen, bei denen die Wärmevibration kaum merkbar sein müsste, nur etwas über die Hälfte der Volumina des festen Sauerstoffs und Wasserstoffs, aus denen es gebildet ist[1]). Eine so grosse Volumenänderung erscheint unglaublich, wenn man sich vorstellen soll, dass sie von einer Beschränkung der Wärmevibrationen, die doch schon selber fast unendlich klein sind, herrühren soll.

Diese Tatsache ist eine starke Stütze der von vielen Seiten aus andern Tatsachen gezogenen Folgerung, dass eine andere abstossende Kraft, als die Wärmevibration das dauernde Volumen von festen Körpern und Flüssigkeiten verursacht, eine Kraft, welche eine innere Eigenschaft der Atome selbst ist. Wenn das so ist, so muss sie den Atomen sowohl eines Gases, als eines festen Körpers und einer Flüssigkeit eigentümlich sein; sie muss auch den wirklichen Zusammenstoss der Atomzentren verhindern und so an dem Kovolumen in der van der Waalsschen Gleichung Teil haben. Dieser Schluss ist durchaus nicht unvereinbar mit der kinetischen Gastheorie, — in einem Gas müssen die zusammenpressbaren Moleküle doch als getrennt angenommen werden, so dass sie durch das Moment ihres Anpralls einen Druck ausüben. Es wird gut sein, seine Aufmerksamkeit in dieser Verbindung auf die aus der innern Reibung der Gase gezogene Folgerung zu lenken, dass die Grösse der mehratomigen Gasmoleküle von derselben Grössenordnung sein muss wie die einatomiger Gasmoleküle. Noyes und Goodwin[2]) fanden, dass die innere Reibung von Quecksilberdampf zu zeigen scheint, dass seine Molekel ungefähr dieselbe Grösse hat, wie die Molekel des Kohlendioxyds, und sie fassen ihre Befunde in folgenden Worten zusammen:

„Diese Ergebnisse zeigen, dass die Atome und die Molekeln von derselben Grössenordnung sind, und dass die Zwischenräume zwischen den Atomen, wenn sie überhaupt existieren, im Verhältnis zu dem Raum, den die Atome selbst einnehmen, nicht gross sein können."

Kurz, das, „was das Atom umgibt", ist gerade das, was überhaupt in allen Fällen, wo Atomvolumina in Betracht kommen, gebraucht wird, und deshalb sollte dieses als das wahre Atomvolumen angesehen werden.

---

[1]) Dr. Frederic Soddy war so freundlich, mich auf diesen Umstand aufmerksam zu machen. Die Tatsachen sind von Prof. Dewar in einer Adresse an die British Assoc. 1903 berichtet worden.

[2]) Proc. Amer. Acad. **32**, 235 (1897). Prof. Noyes war so freundlich, meine Aufmerksamkeit auf diese Arbeit zu lenken. Siehe auch Rayleigh, Phil. Trans. **186 A**, 187. 189 und Schultze, Drud. Ann. [4] **5**, 140 (1901).

Die Annahme eines harten, zentralen Teilchens ist unnötig, und Rechnungen, welche das angenommene Volumen des Zentralatoms enthalten, müssen einen höchst unsichern und hypothetischen Charakter haben, da ja dieses angenommene Volumen niemals in den Bereich direkter relativer Messung kommen kann. Da ja das messbare Atomvolumen zusammendrückbar ist, so ist es nur vernünftig, anzunehmen, dass auch das Atom selbst zusammendrückbar sei; und dass diese Elastizität der Atome die Möglichkeit der Wärmevibration in festen Körpern und Flüssigkeiten gewährt, die ja aus aneinanderstossenden Teilchen bestehen.

Einige von den vielen Argumenten zugunsten dieses Gesichtspunktes sind bereits in den drei frühern Abhandlungen angeführt worden und brauchen deshalb hier nicht wiederholt zn werden. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, eine grössere numerische Genauigkeit in die Interpretation der Tatsachen zu bringen, und zu zeigen, dass die Zahlen, je sorgfältiger sie geprüft werden, nur eine um so mächtigere Stütze für die etwas revolutionäre Hypothese von der Zusammendrückbarkeit der Atome werden. Diese Tatsache ist selbst eine grosse Stütze der Hypothese, denn irrige Anschauungen verlieren bei genauerer Prüfung an Wert, anstatt dass sie gewichtiger werden.

Es ist bereits ausgesprochen worden, dass der grösste Fehler aller übrigen Arbeiten über des Thema der Veränderungen des Atomvolumens der Mangel an Aufmerksamkeit für die Zusammendrückbarkeiten der betrachteten Substanzen gewesen sei[1]). Wenn der Affinitätsdruck eine

---

[1]) Es ist mir ein Vergnügen, hier auf die ganz unabhängige Arbeit von J. Traube in dieser Richtung aufmerksam zu machen. Mit merkwürdiger Gleichzeitigkeit veröffentlichte er in Drud. Ann. **5**, 550 (20. Juni 1901) folgenden Satz:

„Das Atomvolumen eines Elementes ändert sich vielmehr von Stoff zu Stoff, es ist um so kleiner, je grösser die Anziehung zu den benachbarten Atomen ist.“ während am 15. Juni desselben Jahres in den Proc. of the Amer. Acad. **57**, 17 meine Wendung der Beziehung erschien:

„The atomic volume ist not constant, but a function of pressure and temperature and probably of electric strenghts.“

Das Durchlesen der Arbeit, die diesen Worten vorhergeht, macht es klar, dass ich mit Druck durch Affinität verursachte Binnendrucke meinte. Es ist wahr, dass in seiner Schrift: „Über den Raum der Atome“ (Ahrens, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, **4**, 256; Stuttgart 1899) Traube verschiedene Punkte, die in seiner Arbeit 1901 und in meiner Arbeit desselben Jahres enthalten sind, vorausnahm, aber diese Arbeit war mir damals noch völlig unbekannt. Die Gesamtheit von Traubes Überlegung ist durch seine hypothetischen Annahmen von „Kovolumen“ und „Kernvolumen“, „gebundenem“ und „freiem Äther“ erschwert. aber nichtsdestoweniger hat er das Verdienst, die Wichtigkeit vieler von den Tatsachen erkannt zu haben.

Verminderung des Atomvolumens verursacht, so ist es klar, dass eine gegebene Affinität eine grössere Volumenänderung bewirken wird, wenn das Atomvolumen leicht zusammenpressbar ist, als wenn es sich nur wenig zusammendrücken lässt. Diese Angelegenheit wird in dieser Arbeit ausführlicher behandelt werden, als es bis jetzt möglich gewesen war, da ja gerade jetzt in unserm Laboratorium eine Anzahl von genauen Zusammendrückbarkeiten zuerst bestimmt worden sind, ebenso wie einige besonders wichtige spezifische Gewichte.

Eine andere Frage, die auch behandelt werden muss, ist die veränderliche Intensität und Natur der Affinitäten, die den Zusammentritt und die Kohäsion der Atome verursachen. Erregen alle beide Affinitäten, die chemische und die kohäsive, die ja zusammen die Stabilität der festen Körper und Flüssigkeiten bestimmen, Binnendrucke? und welchen Einfluss hat jede einzelne von beiden auf das Volumen des Stoffes?

Diese Fragen sind einander so verwandt, dass sie wohl am besten gemeinsam diskutiert werden. In der Tat muss, wenn man dem zusammengesetzten Charakter des Gegenstands und der Spärlichkeit von genauen Zahlen Rechnung trägt, sich die Begründung jeder der beiden Antworten auf die der andern stützen.

Zuerst möge die Frage der Zusammendrückbarkeit behandelt werden. Man untersucht die Verschiedenheit der Zusammendrückbarkeit am besten an Reihen solcher Elemente, die grosse Zusammendrückbarkeiten besitzen, denn in diesem Fall sind die Änderungen derselben leichter zu sehen. Deshalb wurden für diesen Zweck die Zusammendrückbarkeiten von Chlor, Brom und Jod durch Richards und Stull, und die von Lithium, Natrium und Kalium durch Richards und Bonnet bestimmt[1]).

Die so gefundenen Werte, ausgedrückt in relativer Volumenabnahme für eine Zunahme des Drucks um ein Kilogramm auf den Quadratzentimeter, sind unten angegeben.

		Spez. Gew. bei 20°	Atomvolumen
Chlor	0·000 011 ?	1·412	25·0
Brom	0·000 061	3·121	25·6
Jod	0·000 013	4·940	25·7
Lithium	0·000 011	0·552[2])	12·7

[1]) Die erste dieser Untersuchungen ist bereits in der Publikation Nr. 7 der Carnegie Institution of Washington gedruckt worden, die zweite wird bald in derselben Reihe erscheinen. (Siehe die vorhergehende Abhandlung von Richards und Stull, Diese Zeitschrift **49**, 1. 1904.) (Anm. des Übers.)

[2]) Die spezifischen Gewichte dieser drei Alkalimetalle wurden von Richards und Bonnet bestimmt, die Arbeit wird bald veröffentlicht werden.

	Spez. Gew. bei 20°		Atomvolumen
Natrium	0·000 018	0·972	23·7
Kalium	0·000 032	0·870	45·0

Der Wert für Chlor ist nur angenähert, da er aus denen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und andern analogen Verbindungen berechnet worden ist, aber für den vorliegenden Zweck ist er genau genug. Diese Werte rechtfertigen die frühere Auswahl von Chloriden, Bromiden und Kaliumsalzen, um an ihnen so deutlich als möglich die Wirkungen der Affinität für die Volumenveränderung zu zeigen, da ja diese drei Elemente, Chlor, Brom und Kalium ungewöhnlich zusammendrückbar sind. In einer frühern Arbeit[1]) war die Wahl dieser drei Elemente auf Grund ihrer grossen Wärmeausdehnungskoeffizienten getroffen worden, da diese Eigenschaft nach der Regel von Dupré[2]) mehr oder weniger eng mit der Zusammendrückbarkeit zusammenhängt.

Ein flüchtiges Studium der obenstehenden Tafel lässt uns sofort voraussagen, dass mit einer gegebenen Affinität eine grössere Volumenänderung bei der Bildung eines Kalium-, als bei der eines Natriumsalzes, bewirkt werden könne, und eine grössere Änderung bei der Bildung einer Natriumverbindung, als bei der eines Lithiumsalzes. Wenn wir die Bildungswärme als Mass für den Umsatz freier Energie, oder die Arbeit, die durch die Affinitäten geleistet wird, betrachten, ein Vorgehen, das in dem Falle dieser einfachen binären Salze wegen der nur kleinen Änderung der Wärmekapazität bei der Bildung aus den Elementen[3]) zuzulassen ist, so finden wir, dass diese Voraussagen völlig durch die Tatsachen, die sich auf Chloride, Bromide oder Jodide dieser drei Metalle beziehen, erfüllt werden. In jedem Einzelfall ist der Wert des Bruches

[1]) Richards, Proc. Amer. Acad. **37**, 399 (1902).

[2]) Siehe z. B. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 394 (1891).

[3]) Richards, Proc. Amer. Acad. **38**, 393 (1902).

In der frühern Arbeit über diesen Gegenstand sollte erwiesen werden, dass die Angabe, die sich auf die mögliche Anwendung der Wärmekapazitätsbeziehungen für elektrolytische Dissoziation bezieht, für sehr verdünnte Lösungen nur durch Extrapolation berechnet ist, da ja für die Wärmekapazitäten von verdünntern als halbnormalen Lösungen keine Zahlen existieren. Prof. Nernst teilte mir freundlicherweise mit, dass für den Fall, dass diese Beziehung wirklich gilt, die Koeffizienten für sehr verdünnte Lösungen, die von ihm und Jahn bestimmt sind, eine besondere Bedeutung erhalten würden, und doch ihre Anwendbarkeit auf diese Tatsache unverändert bliebe. Dieser Umstand hat nichts mit den in der vorliegenden Arbeit behandelten Fällen zu tun, er wird jetzt nur angeführt, weil ich leider in der frühern Diskussion einen möglichen Widerspruch vermutet hatte, den es in Wirklichkeit nicht gibt.

$\frac{\text{Volumenänderung}}{\text{Bildungswärme}}$ um so kleiner, je kleiner die Zusammendrückbarkeit des Metalles ist. Mit andern Worten, eine gegebene Energiemenge vollbringt eine um so kleinere Volumenänderung, je kleiner die Kompressibilität ist. Die Tatsachen sind in den untenstehenden Tabellen gegeben. Die erste Tafel vergleicht die verschiedenen Metalle in Verbindung mit einem gegebenen Halogen.

	Spez. Gew. des Salzes	Summe der Atomvolume der Elemente	Molekularvolumen des Salzes	Zusammenziehung C	Bildungswärme H	Quotient $\frac{C}{H} \cdot 100$
LiCl	2·07 [1])	37·7	20·9	16·8	383 [2])	4·4
NaCl	2·14	48·7	27·2	21·5	399	5·4
KCl	1·94	70·0	37·8	32·2	427	7·6
LiBr	3·46 [1])	38·8	25·2	13·0	334	3·9
NaBr	3·08	49·2	34·2	15·0	359	4·2
KBr	2·72	70·5	44·2	26·3	398	6·6
LiJ	4·05 [1])	38·4	33·1	5·3	257	2·1
NaJ	3·65	49·4	41·4	8·0	289	2·8
KJ	3·07	70·7	53·8	16·9	335	5·1

Wie schon gesagt, hat sich das Vorausgesagte völlig bewahrheitet. Genau dieselbe Erscheinung kann beobachtet werden, wenn man mehrere Halogene mit gegebenen Metallen variiert. Der Quotient von Kontraktion dividiert durch die Bildungswärme ist immer um so kleiner, je kleiner die Zusammendrückbarkeit ist.

	Zusammenziehung C	Wärme H	Quotient $\frac{C}{H} \times 100$
LiCl	16·8	383	4·4
LiBr	13·0	334	3·9
LiJ	5·3	257	2·1

[1]) Diese Ergebnisse verdanke ich den sorgfältigen Versuchen, die Dr. G. P. Baxter so freundlich war, in unserm Laboratorium anzustellen. Die Ergebnisse von F. W. Clarke sind zweifellos zu niedrig, da ja die Salze schwer rein herzustellen sind. Der Wert des spezifischen Gewichts für Lithium 0·552 ist durch die hier angestellten Versuche von Richards und Bonnet gefunden worden.

[2]) Da die Bildungswärmen der Chloride, wie sie in den Lehrbüchern angegeben sind, sich auf gasförmiges Chlor beziehen, so muss man von ihnen die latente Verdampfungswärme des flüssigen Chlors abziehen. Die molekulare latente Verdampfungswärme für Chlor ist von Knietsch zu 18·6 Kilojoules gefunden worden (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 847. 1903) eine Zahl, die nicht viel von der abweicht, die in der zweiten Arbeit der vorliegenden Serie berechnet wurde (20·8). Dieser Betrag ist von allen gewöhnlich angenommenen Bildungswärmen für Chloride abgezogen worden. Im Falle von nur einwertigen Molekeln ist nur die Hälfte dieses Wertes abgezogen worden.

	Zusammenziehung C	Wärme H	Quotient $\frac{C}{H} \times 100$
NaCl	21·5	399	5·4
NaBr	15·0	359	4·2
NaJ	8·0	289	2·8
KCl	32·2	427	7·6
KBr	26·3	398	6·6
KJ	16·9	335	5·1

Es wird also die Verminderung des Quotienten von einer Verminderung der Zusammendrückbarkeit begleitet, wie es auch auf Grund der Hypothese zu erwarten war. Die Natur des Falles verbietet eine genauere mathematische Behandlung dieser erwarteten Änderungen; aber die Tatsache, dass in dieser angenäherten Behandlung alles stimmt, macht es wahrscheinlich, dass die Tatsachen mit der Hypothese auch bei grösserer Annäherung übereinstimmen werden, wobei nicht nur die qualitative Reihenfolge der Grössen Bedeutung besitzt, sondern auch die Abweichungen von der direkten Proportionalität berücksichtigt werden sollen. Dies stützt sehr die Anschauung zugunsten der grossen Bedeutung der Veränderlichkeit der Atomvolumina.

Es könnten noch viele andere Fälle gleicher Art angeführt werden, aber gelegentlich findet sich doch eine anscheinende Ausnahme. Silber, z. B. wird schwerlich viel zusammendrückbarer sein als Zink, und doch findet bei der Vereinigung von einem Mol Chlor mit dem ersten Metall eine Zusammenziehung von 19 Millilitern statt, während bei der Verbindung mit dem letztern die Zusammenziehung fast zweimal so gross ist, wie beim ersten. Die Molekularvolumina von Chlorsilber und Zinkchlorid sind 25·8, bzw. 46·9, und diejenigen der Metalle sind 10·3 und 9·5, während die korrigierten Bildungswärmen 114 bzw. 388 waren. Da ja die Zusammenziehung des Chlors wahrscheinlich der Hauptfaktor in dieser Frage sein wird, so müssen äquivalente Mengen des Materials verglichen werden; in der Rechnung müssten doppelte Zahlen für Silber genommen werden, da diese einem Zink entsprechen, weil Zink zweiwertig ist[1]).

Zuerst erscheint es, als ob eine solche Ausnahme ein ernstes Hindernis für die Annahme der zugrunde liegenden Hypothese von den zusammendrückbaren Atomen wäre, aber eine weitere Betrachtung zeigt alsbald den Grund dieser scheinbaren Anomalie, und anstatt eine Ausnahme zu sein, wird der Fall ein stützendes Beispiel.

[1]) In der frühern Arbeit, in der dies diskutiert wurde (der zweiten dieser Reihe), vergrösserte ein Fehler bei der Berechnung des Silberchlorids die Verschiedenheit.

Es wird später klar werden, dass solche Fälle leicht durch die plausible Annahme erklärt werden können, dass mehr als eine Art von Binnendruck in einer festen Verbindung existieren; es werden wahrscheinlich nicht nur die Elemente durch ihre eigene chemische Anziehung oder Affinität zusammengedrückt, sondern auch die kleinsten Teilchen der sich ergebenden Verbindung üben einen Druck aus, indem sie sich unter dem Einfluss der Kohäsionsanziehung von geringerer Intensität aneinanderhängen.

Wenn man es versucht, sich die Mechanik der Wirkung dieser Kräfte vorzustellen, so muss man die gewöhnliche Vorstellung von den Atomen vervollständigen und versuchen, sich das Verhalten jedes einzelnen Atoms unter der Wirkung der darauf wirkenden Kräfte vorzustellen. Wahrscheinlich würde ein Atom in solch einem festen Körper, wie Chlorsilber, auf der einen Seite durch chemische Affinität gebunden sein, indem es so den kleinsten Teil oder die Molekel der Verbindung bildet, und auf seinen andern Seiten durch eine schwächere Affinität, die die Kohäsion zu den Atomen anderer Molekeln verursacht, und so eine feste Masse vieler Molekeln bilden. Jedermann wird zugeben, dass viele Gründe für die Annahme sprechen, dass diese Kohäsion oft viel schwächer ist, als die chemische Affinität. Zum Beispiel wird die erstere doch oft viel leichter durch Wärmeenergie aufgehoben als die letztere. Dies ist der Fall bei Zinkchlorid, z. B., ein Salz, das schon bei einer Temperatur von 710° unverändert siedet, wobei es einen Dampf entwickelt, der die einfachste mögliche Formel $ZnCl_2$ zu besitzen scheint.

Diejenigen, die eine Hypothese, welche sich mit verschiedenen Seiten eines einzelnen Atoms beschäftigt, nicht ernst nehmen wollen, brauche ich wohl nur auf den Nutzen hinzuweisen, welcher in der stereochemischen Hypothese von van't Hoff und Le Bel seinen Ursprung genommen haben. Die vorliegende Diskussion trägt den Gedanken von den drei Dimensionen in ein anderes Gebiet von chemischen Erörterungen.

Wenn die eine Seite eines Atoms fester als die andere gebunden ist, so ist es nur vernünftig, zu vermuten, dass der fester gebundene Teil einem grössern Drucke ausgesetzt ist, und dass er deshalb auf das kleinere und flachere Volumen zusammengedrückt werden wird. Es scheint nun wahrscheinlich, dass der zusammengepresste Teil weniger zusammenpressbar ist als der weniger fest gebundene Teil, da die allgemeine Erfahrung zeigt, dass bei einer gegebenen Substanz und gegebener Temperatur die Zusammendrückbarkeit um so grösser ist, je grösser das Volumen ist. Mit andern Worten, der Teil eines Atoms, der unter geringerm Druck steht, muss zusammendrückbarer sein, als

derjenige Teil, der mit grösserm Druck belastet ist. Daher würde eine kleine Entwicklung von Energie durch die Veränderung eines gegebenen kleinen Kohäsionsdruckes in eine andere etwas grössere Kohäsion einer grossen Zusammenziehung entsprechen, die einer Volumenänderung, die durch einen bereits grossen Wechsel der Affinität bedingt ist, entsprechen würde. So kann also die molekulare Zusammenziehung, die von der Zusammendrückung durch Kohäsion bedingt ist, zeitweise die Zusammenziehung der Atome verdecken, die durch den viel grössern Druck der chemischen Affinität bedingt ist, weil die letztere sich auf den Teil des Atomvolumens bezieht, der schon vorher zusammengepresst worden war.

In dieser Schlussweise ist nichts enthalten, was zeigen könnte, dass die Form des Atoms dauernd verändert oder unregelmässig sei, wie manche vermutet haben; es scheint viel wahrscheinlicher, das jedes Atom im freien Zustand kugelförmig ist, und dass die Ungleichmässigkeiten der Oberfläche eines Atoms nur unter dem Einfluss ungleichmässiger Drucke, solcher, wie sie den Gegenstand dieser Arbeit bilden, entstehen. Diese Erwägungen erlauben uns, auf einmal die scheinbaren Anomalien von Zinkchlorid und Chlorsilber aufzuklären. Zinkchlorid ist leicht flüchtig, es kocht, wie gesagt, bei 710°, während Chlorsilber von Biltz und Viktor Meyer bei 1400° als nicht flüchtig, und bei 1700° als nur schwer flüchtig gefunden wurde[1]). Der hohe Siedepunkt des Chlorsilbers ist eines der Anzeichen von grosser molekularer Kohäsion[2]), und der Druck dieser Kohäsion muss das Chlorid sehr zusammendrücken. Daher können wir die ungewöhnlich grosse Zusammenziehung bei der Bildung von Chlorsilber hauptsächlich dem physikalischen intermolekularen Druck zuschreiben und nicht so sehr dem wesentlich chemischen interatomistischen Druck.

Jedoch selbst dies ist noch keine vollständige Behandlung dieser Angelegenheit, da ja die Metalle selbst verschiedene Siedepunkte haben und deshalb wahrscheinlich auch unter verschiedenem Binnendruck stehen. Silber selbst muss durch seine eigene Kohäsion mehr zusammengedrückt sein als Zink, da Nernst gezeigt hat, dass dies erstere Metall bei über 1950° siedet[3]). Diese Eigenschaft des Silbers musste teilweise die Wirkung des grossen Binnendrucks im Chlorsilber auf-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 727 (1899).

[2]) Ostwald gibt eine Tafel, die Troutons Regel illustriert (Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 354), welche zeigt, dass bei nahe verwandten Substanzen der Siedepunkt nahezu proportional der molekularen latenten Verdampfungswärme ist, und dass dies selbst bei sehr verschiedenen Substanzen annähernd zutrifft.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, 622.

heben, da das Silber, wenn es bereits stark zusammengedrückt ist, durch einen additiv hinzukommenden Druck nicht mehr so sehr verändert werden kann wie Zink. Die viel grössere Zusammendrückbarkeit des Chlors ist zweifellos der Grund, weswegen die grosse Kohäsion des Chlorsilbers das Volumen des Salzes um ein grösseres Mass vermindert, als die grosse Kohäsion des Silbers dessen eigenes Volumen. Die Komplikation dieser verschiedenen zusammentreffenden Kräfte ist kein Beweis gegen die Haltbarkeit der Überlegung; im Gegenteil ist jede diesbezügliche Hypothese, die sie nicht berücksichtigt, unvollständig. Die Volumenänderung bei der Verbindung zweier fester Körper oder Flüssigkeiten ist offenbar eine mittlere und zusammengesetzte Änderung, die in ihrer Grösse sowohl von der chemischen und physikalischen Kompression des Produkts als auch von der „chemischen Wärme" und der „latenten Wärme", die bei dem Vorgange der Verbindung und des Festwerdens ausgegeben werden, abhängt. Einige dieser Betrachtungen wurden vernachlässigt, als oben die Fälle der Haloidsalze der drei Alkalimetalle verglichen wurden, da ja diese Salze einander sehr ähnlich sind, und ihre Siedepunkte vermutlich nicht weit voneinander entfernt liegen[1]), ausserdem sind die Metalle selbst einander sehr ähnlich. Deshalb ist die Wirkung der Kohäsion im wesentlichen ausgeschaltet, und der übrigbleibende Effekt konnte ruhig auf Rechnung der Wirkung des chemischen Affinitätsdrucks auf die verschiedenen Zusammendrückbarkeiten der in jeder Reihe verglichenen Elemente gesetzt werden.

Das vollständige Verständnis dieser Sache ist so wichtig, dass es sich lohnt, andere Fälle zu ihrer Veranschaulichung heranzuziehen. Eine besonders klärende Reihe ist z. B. die der Haloidverbindungen des Zinks und des Kadmiums. Die Bromide sowohl wie die Chloride dieser beiden Metalle, wie auch die Metalle selbst können leicht verflüchtigt werden, und ihre Siedepunkte sind sehr gut bekannt. Daher ist in diesen Fällen besser als in fast jedem andern die relative Intensität des physikalischen Binnendrucks bekannt. Die Arbeit der chemischen Zusammenpressung wird wieder gleich der Bildungswärme gesetzt, weil gewöhnlich nur ein kleiner Teil der Bildungswärme von der molekularen Kohäsionswärme herrührt, und die Änderung in der Wärmekapazität klein ist.

[1]) Die Siedepunkte dieser Salze sind noch nicht genau bestimmt worden, aber von mir selber angestellte qualitative Versuche in Röhren von geschmolzenem Quarz zeigten, dass alle diese Chloride beträchtlich über 1200° sieden, und zwar nicht weit voneinander. Lithiumchlorid scheint fast das flüchtigste von den dreien zu sein. Die Schmelzpunkte liegen alle nahe beieinander; sowohl die der Bromide und Jodide, als die der Chloride; und für so ähnliche Salze dieser Art ist es nicht gefährlich, ähnliche Siedepunkte aus bekannten Schmelzpunkten zu erschliessen.

Unten sind die nötigen Zahlen für Zink und Kadmium gegeben. Die Zahlen sind alle ziemlich genau, besonders die spezifischen Gewichte, dank der Sorgfalt Dr. Baxters und seiner Assistenten, die drei von diesen besonders für diese Arbeit bestimmt haben.

Salze	Siedepunkt	Spez. Gew.	Molekular-volumen	Summe der Atomvolumina	Zusammen-ziehung	Bildungs-wärme
$ZnCl_2$	730° a.	2·91 c.	46·9	9·5 + 50 = 59·5	12·6	388 Kj
$CdCl_2$	910° b.	4·05 d.	45·4	13·0 + 50 = 63·0	17·6	371
				Differenz:	5.0	
$ZnBr_2$	650° a.	4·22 e.	53·4	9·5 + 51 = 60·5	7·1	318 Kj
$CdBr_2$	810° b.	5·20 d.	52·2	13·0 + 51 = 64·0	11·8	315
				Differenz:	4·7	

a. Freyer und Viktor Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **25,** 622 (1892).

b. Carnelley und Carleton-Williams, Journ. Chem. Soc. **37,** 125 (1880).

c. Baxter und Lamb, Diese Arbeit wird in Amer. Chem. Journ. erscheinen.

d. Baxter und Hines, Amer. Chem. Journ. Die früheren, von Knight unter Leitung von F. W. Clarke gefundenen Zahlen, waren viel zu tief. Sill. Journ. **3,** 16. **401** (1878); Amer. Chem. Journ. **5,** 240 (1883).

e. Richards und Rogers, Zeitschr. f. anorg. Chemie **10,** 6 (1895).

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass in jedem einzelnen Fall die Zusammenziehung bei der Bildung der Zinkhaloidverbindung, obwohl ihre Bildungswärmen gleich sind, kleiner ist, als diejenige, die bei der Bildung des Kadmiumsalzes statthat, und zwar um fünf Milliliter für ein Mol. Ein Teil dieser Differenz kann sicher derselben Ursache zugeschrieben werden, die dem Kadmiumsalz in jedem Falle einen höhern Siedepunkt gibt, nämlich einem höhern Kohäsionsdrucke der Kadmiumsalze. Von einem Teile kann man auch vermuten, dass er von der Tatsache herrührt, dass metallisches Zink einen höhern Siedepunkt (920°)[1]) hat als Kadmium (778°) — und deshalb auch eine grössere latente Verdampfungswärme oder grössern physikalischen Binnendruck — und deshalb von ihm angenommen werden muss, dass es sich in einem zusammengepresstern Zustande befindet. Andere Anzeichen führen auf denselben Schluss, so hat Zink z. B. den kleinern Ausdehnungskoeffizienten, das kleinere Molekularvolumen, die grössere Härte und den grössern Energiequotienten (eine Grösse, die die Dimensionen des Druckes hat und erhalten wird, wenn man Atomwärme durch Atomdilatation teilt[2]). Da jede von diesen letztern Eigenschaften keine Funktion des mittlern Binnendruckes allein ist, sondern jede auch noch

[1]) Diese Zeitschr. **42,** 118 (1903). — Compt. rend. **131,** 380 (1900).

[2]) Proc. Amer. Acad. **37,** 1 (1901).

von andern Variabeln abhängt, so gibt keine von ihnen allein die nötige Sicherheit, aber da alle nach derselben Richtung weisen, so ist die Wahrscheinlichkeit ihrer gemeinsamen Aussage gross. Wenn also Zink sich in einem zusammengepresstern Zustande als Kadmium befindet, so würde es sich nicht mehr so sehr wie Kadmium bei weiterm Zusammendrücken zusammenziehen. Daher beeinflusst die Verschiedenheit in der Kohäsion der beiden Metalle das Ergebnis in derselben Richtung wie diejenige der Salze, anstatt in entgegengesetzter Richtung wie bei Silber und Zink.

Diese beiden wahrscheinlichen Umstände — nämlich der grössere Binnendruck der Kadmiumsalze und die geringere innere Zusammenziehung des metallischen Kadmiums — scheinen mir reichlich zur Erklärung der Tatsache der grössern Zusammenziehung zu genügen, die bei der Bildung von Kadmiumsalzen, als bei der von Zinksalzen statthat.

Wenn man die Chloride mit den Bromiden vergleicht, ist das Ergebnis im wesentlichen ähnlich. Die Zusammenziehung bei der Bildung von Bromiden ist im Verhältnis zu der Energieveränderung kleiner als bei der Bildung von Chloriden, weil Brom sich weniger zusammendrücken lässt als Chlor, aber zum Teil auch, weil die entstehenden Bromide weniger zusammengedrückt sind als die Chloride, wie aus ihrem tiefern Siedepunkt hervorgeht.

So scheinen Variationen in der Reihe Zink und Kadmium sämtlich nicht nur erklärbar, sondern auch notwendig zu sein.

Um die möglichen Typen vollständiger kennen zu lernen, lohnt es sich, die Versuchsbedingungen bei der Bildung einer leicht flüchtigen endothermen Verbindung aus zwei weniger flüchtigen Elementen zu studieren. Hierbei sollten wir erwarten, dass die Verbindung viel mehr Raum einnehme, als die Elemente, da ja sowohl der chemische, als auch der physikalische Binnendruck nach der Verbindung geringer sind, als vorher. Dies ist der Fall bei Schwefelkohlenstoff, zu dessen Bildung 93 Kilojoules verbraucht werden, und die mit einer Volumenvermehrung von 25 Millilitern (von 35 auf 60 Milliliter) pro Grammäquivalent statthat. Diese grosse Volumenvermehrung ist wahrscheinlich zu gross, als dass sie auf die Abnahme entweder des chemischen oder des physikalischen Binnendrucks allein zurückgeführt werden könnte, sie führt uns auf die Vermutung, ganz ebenso, wie unsere hypothetischen Annahmen, dass diese beiden Ursachen zusammen die Volumenveränderung bewirken. Man muss dabei im Sinne behalten, dass eine gegebene Energieausgabe in der Form einer Veränderung des physika-

lischen Druckes, der durch Kohäsion verursacht ist, eine grössere Wirkung auf das Volumen zeigen würde, als die gleiche Energiemenge in der Form einer Änderung der chemischen Affinität, da ja die Kohäsionskraft an dem ausgedehnten und deshalb leicht zusammenpressbaren Teile jeden Atoms wirkt, — nämlich an der Aussenfläche des Moleküls, die nur durch den verhältnismässig kleinen Druck ihrer Kohäsion mit andern Molekeln zusammengepresst wird. Kurz, wenn der schon vorhandene Druck klein ist, wird die Volumenänderung für einen gegebenen additiven Druck gross sein im Verhältnis zu einem gegebenen Energieverbrauch.

Dass sich exotherme nicht-flüssige Sulfide wie normal verhalten, und dass das ungewöhnliche Verhalten von Schwefelkohlenstoff nicht von einer Eigenheit des Schwefels herrührt, kann man sehen, wenn man die Zusammenziehung von 55 Millilitern, die bei der Bildung von Kaliumsulfid statthat, mit der von 2 Millilitern vergleicht, die für den Fall von Schwefelsilber zu beobachten ist, wobei die Bildungswärmen 423 und 14 sind.

Es ist leicht, zu zeigen, dass diese Prinzipien einen grossen Teil der Unregelmässigkeiten, die die Kurve der Beziehung zwischen Reaktionswärme und Volumenabnahme zeigt, verallgemeinern und korrigieren. Die Mehrzahl der andern Unregelmässigkeiten, die noch übrig bleiben, ist zweifellos durch ungenaue Zahlen bedingt. Die veröffentlichten Werte für die spezifischen Gewichte sind notorisch wenig vertrauenswürdig, oft weil sie auf Grund von nicht vollständig entwässerten Salzen ermittelt worden sind. So nimmt man z. B. für die spezifischen Gewichte von Zink- und Kadmiumbromid die Zahlen 3·64 und 3·79 an, während die richtigen Werte 4·22 und 5·20 sind, — ein Fehler von über fünfundzwanzig Prozenten im zweiten Fall. Auch die Bildungswärmen sind oft unzuverlässig. So wird z. B. der Wert für Tetrachlorkohlenstoff von Thomsen zu 76 Kilojoules, von Berthelot und Matignon zu 226 Kilojoules angegeben[1]). In solchen Fällen ist man ohne neue Versuchszahlen in Unklarheit über den richtigen Wert und kann die fraglichen Prinzipien nicht gut diskutieren.

Es ist jedoch selbst, wenn alle Zahlen ganz genau bestimmt worden wären, nicht zu erwarten, dass die Übereinstimmung mathematisch genau werde, besonders nicht, wenn feste Körper betrachtet werden, wenn man nämlich die Zusammengesetztheit des Problems und die Tatsache in Rechnung zieht, dass eine gegebene feste Substanz oft ver-

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^1, 175 (1895).

schiedene feste Formen zeigen kann. In fast allen Fällen stimmt allerdings die Beziehung der verschiedenen festen Phasen einer gegebenen Substanz qualitativ mit den oben angegebenen Prinzipien überein. — Die Bildung einer kompaktern Phase entwickelt Wärme, und deshalb gibt diese Phase eine kleinere Reaktionswärme mit andern Substanzen[1]), was ja einen Zustand grösserer Kompression anzeigt. Dies stimmt z. B. für die Fälle von Schwefel, Phosphor und Kohle. In solchen Fällen hat die Wärmeausgabe der allotropen Modifikation dasselbe Zeichen, wie die Volumenverminderung, und diese Mengen addieren sich zur entwickelten Wärme, bezw. zu der Volumenveränderung während einer Reaktion, ohne eine qualitative Beziehung zu bewirken.

In manchen Fällen jedoch scheint der Vorgang der Polymerisation oder der des Festwerdens eine anomale Volumenvermehrung zu bewirken, ein scheinbarer Widerspruch, der weitere Behandlung verdient. Zweifellos ist die in der frühern Arbeit[2]) gegebene Erklärung die wahrscheinlichste Interpretation dieser Tatsache. Die Erklärung beginnt wie folgt, — sie wird weiter unten erweitert werden: —

„In den Fällen, wo ein Übergang von einer zusammenpressbarern Verbindung zu einer stabilern, weniger zusammenpressbarern erfolgt, die mehr Arbeit zur Kompression verbrauchen würde, würde Festwerden, wie in dem Fall des Wassers, eine Volumenvermehrung bedingen."

Diese Möglichkeit kann abstrakt erörtert werden; aber sie wird viel klarer, wenn man einen speziellen Fall betrachtet. Natürlich setzt eine solche Betrachtung die Kenntnis der Natur der molekularen Veränderungen voraus, welche in der Substanz stattfinden, und es ist nur wenig über diese Veränderungen bekannt. Daher muss die Annäherung in den meisten Fällen unsicher und noch unbefriedigend sein. Jedoch scheint es mir, als ob über wenigstens einen einzigen Fall genug bekannt sei, um es möglich zu machen, ihn als Typus hinzustellen, nämlich über das Wasser; und wenn dann die Diskussion dieses Falls mehr als mögliches konkretes Beispiel eines allgemeinen Prinzips angesehen wird, und nicht nur als eine genaue Feststellung von Tatsachen, so kann die Gefahr von teilweisen Missverständnissen in einigen Einzelheiten keinen grossen Fehler mehr bedingen.

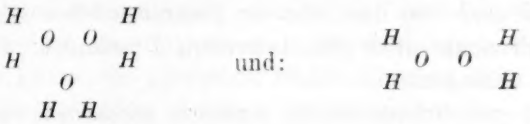
Zuerst gibt es viele wohlbekannte Gründe für die Annahme, dass Wasser im flüssigen Zustande teilweise polymerisiert ist, und dass seine polymerisierte Form räumiger ist, als die einfache. Die wundervolle

[1]) Petersen, Diese Zeitschr. **8**, 611 (1891).
[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **57**, 407 (1902). — Diese Zeitschr. **42**, 129 (1902).

Experimentalarbeit von Ramsay und Shields über Oberflächenspannung[1]) und die interessanten theoretischen Arbeiten von Whiting[2]) und van Laar[3]) seien als Werke zitiert, die eine strenge Begründung dieser teilweisen Polymerisation geben. Die experimentelle Bestimmung, selbst der mittlern Ausdehnung durch Polymerisation ist eine schwierigere Sache, wie man leicht aus den Arbeiten von van der Waals[4]) und Ramsay[5]) über dieses Thema ersehen kann. Eine wahrscheinliche Schätzung ist vielleicht die von Ramsay in seiner letzterwähnten Arbeit angegebene Zahl; nach seiner Schätzung hat nämlich Wasser bei 0° das mittlere Molekulargewicht 1·7 . 18 und bei 140° ein mittleres Molekulargewicht von 1·3 . 18. Hiernach scheint die Flüssigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen aus einem Gemisch von $(H_2O)_n$ und H_2O zu bestehen, von denen das letztere bei hohen Temperaturen[6]) vorwiegt. Eis besteht also wohl nur aus $(H_2O)_n$.

Die Bestimmung von n in dem obengenannten Polymerisationsprodukt ist sogar noch schwieriger, als die Bestimmung der genauen mittlern Ausdehnung durch Polymerisation; aber für die augenblickliche Diskussion ist glücklicherweise keiner dieser Punkte so unerlässlich, wie es aussieht. Die wahrscheinlichste Hypothese scheint zu sein, dass $n = 3$, eine Annahme, die andern bekannten Polymerisationsprodukten entsprechen und mit der wohlbekannten trigonalen Symmetrie des Eises übereinstimmen würde[7]). In diesem Falle brauchte man natürlich weniger von der polymerisierten Form für die Anomalien des Wassers in Rechnung zu setzen, als wenn seine Formel $(H_2O)_2$ wäre.

Wegen der so wohl ausgeprägten Einwertigkeit des Wasserstoffs wird man gern zugeben, dass das Polymerisationsprodukt sich wahrscheinlich durch Vereinigung von Sauerstoff mit Sauerstoff bildet. Die beiden wahrscheinlichsten Strukturformeln würden dann folgende sein:



[1]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

[2]) Whiting, Thesis for the degree of Ph. Dr. in Harvard University, privatly printed 1883. [3]) Diese Zeitschr. **31**, 1 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **13**, 714 (1894). [5]) Diese Zeitschr. **15**, 106 (1894).

[6]) Dieser Schluss stimmt nicht genau mit den höchst hypothetischen Annahmen B. Sutherlands überein. Er hält Wasser für ein Gemenge von $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_2$, ein Schluss, der unvereinbar mit Ramsays Arbeit ist: Phil. Mag. **5**, 50 475 1900).

[7]) Die Kristallform des Eises wird von Sutherland (loc. cit.) als Grund für die Annahme von $(H_2O)_3$ angeführt.

Beide Annahmen liefern das Nötige für den gegenwärtigen Beweis.

Nachdem wir also entschieden haben, dass das Vorhandensein einer polymerisierten Form wahrscheinlich ist, so ist der nächste Schritt das Studium des wahrscheinlichen Verlaufes des Polymerisationsvorganges. In einem einfachen Molekül Wasser nimmt man aus oben angeführten Gründen gewöhnlich an, dass jedes Wasserstoffatom an den Sauerstoff gebunden ist, *HOH*. Wenn eine Molekel dieser Form mit andern Molekeln kohäriert, um eine Flüssigkeit zu bilden, so können die Atome der Nachbarmolekeln zwei typische Stellungen einnehmen. Die Atome jeder Art können neben gleichartigen Atomen stehen, oder Wasserstoff der einen Molekel kann nahe bei dem Sauerstoff einer andern stehen. Wenn keine von diesen beiden Stellungen einen grossen Überschuss an Kohäsionsanziehung im Gegensatz zur andern bedingte (der normale Zustand einer nichtpolymerisierten Flüssigkeit), so könnten beide Anordnungen in gleichen Mengen vorhanden sein. Aus dem früher Gesagten kann man dies für den Fall des Wassers bei höhern Temperaturen annehmen.

Was geht nun vor sich, wenn das Wasser abgekühlt wird? Da ja alle Gründe dafür sprechen, dass der Vorgang der Polymerisation beträchtliche Wärmemengen verbraucht, so wird sich dieser Vorgang um so vollständiger vollziehen, je tiefer die Temperatur wird, gemäss dem Theorem von Le Chatelier. Alle unsere experimentellen Erfahrungen weisen auch nach dieser Richtung. Aber wenn man eine der obigen Formeln annimmt, so muss dies Wachstum der Polymerisation eine Veränderung in der Kohäsionsanziehung bedingen, von der Bedingung gleicher Verteilung bis zu der, wo Sauerstoff gegen Sauerstoff und Wasserstoff gegen Wasserstoff steht.

Die Wirkung einer solchen Veränderung wie diese auf das Volumen muss ganz von den relativen Zusammendrückbarkeiten der betrachteten Elemente unter den besondern Umständen, denen sie hier unterliegen, abhängen.

Es sind gute Gründe für die Annahme vorhanden, dass unter möglichst parallelen Versuchsbedingungen Sauerstoff weniger zusammendrückbar ist, als Wasserstoff. So ist z. B. Pentan (C_5H_{12}, Siedepunkt 38°), das viel Wasserstoff enthält, $^1/_2$ mal so zusammendrückbar als schweflige Säure (SO_2, Siedepunkt $-10°$), wenn man die Zahlen für einander entsprechende Temperaturen vergleicht (0, bzw. 50°, beide eine entsprechende Anzahl von Graden von dem Siedepunkt entfernt). Da ja gebundener Schwefel wahrscheinlich mindestens so zusammenpressbar ist, wie Kohlenstoff, so ist der Unterschied hier hauptsächlich auf den

zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zurückzuführen. Das Studium von vielen andern, in Wirklichkeit allen bekannten Zusammendrückbarkeiten von an Wasserstoff reichen Verbindungen[1]) führt zu dem Schluss, dass die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs gross, und die des Sauerstoffs kleiner ist. Und dies ist nicht einmal überraschend, da ja die mittlere Dichte von gebundenem Sauerstoff rund achtmal grösser ist, als die des Wasserstoffs, wenn man nämlich Kopps Atomvolumina als angenähertes Kriterium betrachtet, und die Dichte als wichtiger Faktor für die Bestimmung der Zusammendrückbarkeit angenommen wird[2]).

Wenn wir denn also annehmen, dass Sauerstoff weniger zusammendrückbar ist als Wasserstoff, und dass der Vorgang der Polymerisation die Kohäsionsanziehung von Sauerstoff zu Wasserstoff aufhebt, und dafür die Anziehung von Sauerstoff zu Sauerstoff einsetzt, so würde sich der befreite Wasserstoff, nur wenig von den benachbarten Wasserstoffatomen angezogen, mehr ausdehnen, als der Sauerstoff sich zusammenziehen kann. So würde sich eine Volumenvermehrung ergeben, selbst wenn der Sauerstoff bei seiner Bindung eine beträchtliche Energiemenge frei werden liesse. Hierbei muss man, wie schon früher, im Sinne behalten, dass eine gegebene Volumenänderung bei einer sehr leicht zusammendrückbaren Substanz einer kleinern Arbeitsgrösse entspricht, als bei einer schwer zusammendrückbaren.

Im Falle des Festwerdens würde alle Kohäsion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff aufgehoben sein, und folglich würde das ganze System einer plötzlichen Ausdehnung unterworfen sein. So können die unregelmässigen Koeffizienten für die Ausdehnung und die Zusammendrückbarkeit des Wassers und die abnormale Ausdehnung beim Festwerden erklärt werden; wie schon früher einmal, dient hier die scheinbare Ausnahme als Beweismittel.

Ein anderer, wenn auch im wesentlichen ähnlicher Fall ist der etwas ungewöhnliche, dass eine elementare Substanz beim Abkühlen die Form einer Phase von geringerer Dichte annimmt. Der auffälligste Fall dieser Anomalie ist der des Zinns, das mindestens zwei verschiedene Formen mit den spezifischen Gewichten 7·3 und 5·8 liefert, von denen die dichtere bei höhern Temperaturen, die räumigere bei tiefern

---

[1]) Landolt und Börnsteins Tabellen, S. 268 (1894). Die Werte sind von Grimaldi, Colladon und Sturm bestimmt worden.

[2]) Gemäss der Regel von Dupré, nach der sich die Zusammendrückbarkeit umgekehrt mit dem Quadrat der Dichte ändert. Genau gilt diese Regel nur bei analogen Verbindungen, sie bietet aber nichtsdestoweniger einen Anhaltspunkt für die Bedeutung der Dichte.

Temperaturen beständig ist[1]). Jedoch selbst ein solcher Fall ist nicht unerklärbar; denn wenn die dichtere Form aus von allen Seiten fast gleichmässig zusammengepressten Atomen besteht, so kann die von einer Wärmeentwicklung begleitete Ausdehnung durch eine Polymerisation bewirkt werden, die eine grössere Zusammendrückung auf der einen Seite jedes Atoms fordert und eine teilweise Druckverminderung und entsprechender Ausdehnung auf der andern Seite zulässt. Da sich aber die Zusammendrückbarkeit mit abnehmendem Volumen vermindert, so kann die Ausdehnung auf der teilweise entlasteten Seite des Atoms leicht die Zusammenziehung auf der zusammengepressten Seite des Atoms überwiegen. Wenn dies wirklich beim Zinn der Fall ist, so würde man erwarten müssen, dass das unregelmässig zusammengesetzte graue Zinn eine geringere Zähigkeit besitzt, als das gleichmässig gebildete weisse Zinn, weil die Zähigkeit von der geringsten Kohäsionskraft abhängen muss, die in einer Substanz existiert, ebenso wie die Zugfestigkeit einer Kette von der des schwächsten Gliedes abhängt. In der Tat scheint graues Zinn eine viel geringere Zähigkeit zu besitzen, als weisses Zinn, denn man beschreibt es als in Pulver zerfallend; daher stimmt die Tatsache mit dieser Interpretation überein. Die Angelegenheit ist wegen der gleichzeitigen Wirkung von zu viel verschiedenen Druckintensitäten viel zu kompliziert, als dass man jetzt eine genaue mathematische Lösung versuchen oder daraus eine Unterlage für die Entdeckung des Grundes, warum gerade Zinn sich so sonderbar verhält, ableiten könnte. Ein so abnormales Verhalten ist aber verhältnismässig selten, die meisten Substanzen zeigen ein einfacheres Verhalten. Die obige Erklärung wurde nur gegeben, um zu zeigen, dass diese Art von Fällen, anstatt unüberwindliche Schwierigkeiten für die Theorie der zusammenpressbaren Atome zu bieten, mit ihr übereinstimmt, und das Mittel liefert, eine ganz andere Eigenschaft der anomalen Form — nämlich die geringere Zähigkeit — vorauszusagen.

Neben den Volumenänderungen, die so durch Polymerisation eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit bewirkt werden können, sind ähnliche Volumenveränderungen zweifellos durch die Besonderheiten der Kristallform bedingt. Diese sollen in einer folgenden Abhandlung behandelt werden. Wenn man alle diese möglichen Unregelmässigkeiten in Rechnung zieht, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Volumenver-

[1]) Siehe Cohen und C. van Eijk, Diese Zeitschr. **30**, 60 (1899) usw. Die andern möglichen Varianten des Zinns können mit ähnlichen Betrachtungen, wie die folgenden, erklärt werden. Siehe Rammelsberg, Jahresbericht 1870, 358. 724; J. Shepherd, Journ. phys. chem. 1902.

änderungen nicht genau den Bildungswärmen bei chemischen Reaktionen entsprechen; es würde sogar unglaublich sein, wenn die relative Übereinstimmung genau wäre. Nichtsdestoweniger gibt es trotz der erwarteten und begründeten Unregelmässigkeiten noch genug klar ersichtliche Regelmässigkeit, um die allgemeine Tendenz erkennen zu lassen, und um den grundlegenden Satz höchstwahrscheinlich zu machen, dass das Atomvolumen nicht konstant, sondern eine Funktion des Gesamtdruckes (des Binnen- und des Aussendruckes) und der Temperatur ist.

Es ist oben die Vermutung aufgestellt worden, dass die Zusammendrückbarkeit im allgemeinen um so grösser sein sollte, je tiefer der Siedepunkt liegt, weil ein tiefer Siedepunkt geringe molekulare Kohäsion anzeigt. Wenn nun der Druck auf die Oberfläche der Molekeln klein ist, so sollten diese Molekeln sich in einem ausgedehnten Zustande befinden und deshalb leicht zusammenpressbar sein. Diese Forderung wird nicht nur durch die oben angeführten Tatsachen, sondern auch noch durch viele andere Daten derselben Art gestützt. Natürlich wird die Beziehung manchmal durch die eigentümliche Natur der betrachteten Elemente verhindert; deshalb kann dies am klarsten an isomeren organischen Verbindungen gezeigt werden. In jedem komplexen Molekül muss die Zusammendrückbarkeit natürlich einen Mittelwert haben; denn ein äusserer mechanischer Druck muss nicht nur den Kohäsionsdruck zwischen den Molekeln beeinflussen, sondern auch die verschiedenen Affinitätsdrucke, die zwischen den Atomen bestehen. Trotzdem sollte die durch die Wirkung des erstern verursachte Volumenänderung so viel grösser, als die durch den Einfluss der letztern bewirkte sein (weil der Affinitätsdruck schon so gross sein muss), dass man für gewöhnlich erwarten wird, nur die erstere Wirkung zu bemerken. Angaben, die diese Schlussfolgerung beleuchten, werden weiter unten gegeben werden.

Eine andere Eigenschaft, welche mit dieser Beziehung zwischen Zusammendrückbarkeit und Siedepunkt Hand in Hand geht, ist die Dichte. Man wird erwarten, dass von zwei ähnlichen Substanzen diejenige, die den höhern Siedepunkt und die geringere Zusammendrückbarkeit besitzt, da sie dem grössern Binnendrucke unterworfen ist, auch die dichtere ist.

Einige Zahlen, die sich auf verschiedene Arten Verbindungen beziehen, werden unten angegeben werden, um zu zeigen, dass im allgemeinen diese Überlegungen durch die Tatsachen bestätigt werden.

In jedem dieser Fälle ist der höhere Siedepunkt begleitet von grösserer Dichte und geringerer Zusammendrückbarkeit. Die letztgenannte Eigenschaft ist bis jetzt nur in so wenigen Fällen bestimmt worden,

dass das Material zur Verallgemeinerung noch zu klein ist; aber soweit sie bestimmt worden sind, weisen alle Versuchszahlen nach derselben Richtung[1]).

Beziehungen zwischen Siedepunkten, Dichten und Zusammendrückbarkeiten isomerer Verbindungen.

Substanz	Siedepunkt	Dichte bei 0°	Zusammendrückbarkeit bei 10°
Buttersaures Äthyl	120°	0·899	93
Valeriansaures Methyl	127°	0·909	91
Isopropylalkohol	83°	0·788	103
Propylalkohol	97°	0·804	97
Isopropylchlorid	37°	0·874	
Propylchlorid	46°	0·916	
Paraxylol	138°	0·880	
Orthoxylol	143°	0·893	

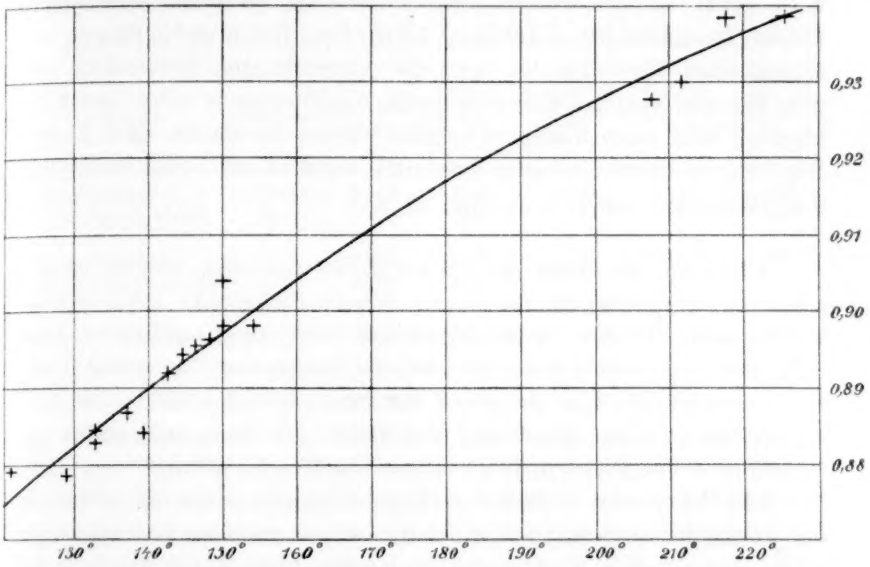
Anderseits sind doch so viel Dichten bestimmt worden, dass der gewöhnliche Parallelismus dieser Eigenschaft mit dem Siedepunkt leicht bewahrheitet ist. Unter den vielen interessanten Verbindungsgruppen ist diejenige mit der empirischen Formel $C_7H_{14}O_2$ besonders vollständig und lehrreich; der Siedepunkt kann von 224° für normale Heptylsäure bis zu 121° für Isopropylisobuttersäureester schwanken, während die die Dichten zwischen 0·938[2]) und 0·879 liegen. Unter den siebzehn Verbindungen in dieser Gruppe, über welche in Beilsteins unschätzbarem Handbuch die Einzelheiten gefunden werden können, weicht die Dichte von nur einem (kapronsaures Methyl) mehr als um 0·005 von seinem Platz in den Parallelreihen ab, in denen sich die Dichte stetig vermindert, wie der Siedepunkt heruntergeht. Dies ist in der folgenden Kurve gezeigt, bei der Zentigrade der Siedepunkte als Abszissen, und Dichten bei 0° als Ordinaten abgetragen sind. Es ist klar zu sehen, dass das Entsprechen zwischen Dichte und Siedepunkt zu genau ist, als dass es das Ergebnis eines Zufalls sein könnte.

Diese Regelmässigkeit ist so klar, dass sie schon früher bemerkt worden sein muss; — aber nichtsdestoweniger ist die hypothetische

[1]) Gartenmeister, Lieb. Ann. **233**, 309 (1886), fand, dass Ester mit dem höchsten Siedepunkt den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten haben, eine Eigenschaft, die sich fast immer in derselben Richtung, wie die Zusammendrückbarkeit bewegt.

[2]) Dieser Wert ist der von Franchimont (Amer. Chem. Phys. **165**, 242) korrigiert auf 0° mit Hilfe von Zanders Wert für den Audehnungskoeffizienten (Ebendas. **224**, 70. 1884). Franchimonts Wert wurde gewählt, weil seine Substanz die reinste war, sie hatte einen Schmelzpunkt von — 8°.

Erklärung davon, die auf der Theorie der zusammenpressbaren Atome beruht, wohl bis jetzt noch nicht betont worden.



Die Einwirkung der Kohäsionsanziehung auf die Dichte.

(Siedepunkte und Dichten von Substanzen mit der empirischen Formel $C_7H_{14}O_2$.)

Der abweichende Punkt auf der Ordinate 150° stellt kapronsaures Methyl vor, und der weniger abweichende auf der Ordinate 139° Isoamylazetat. Die andern Substanzen sind in der Reihenfolge: Isopropylisobutyrat, Isopropylbutyrat, Propylbutyrat, Äthylvalerat, Isobutylpropionat, Amylazetat, Methylisobutylazetat, Hexylformiat, Isoamylessigsäure, Isoheptylsäure, Isoönanthsäure und Heptylsäure.

Aus diesen Beispielen wird es klar, warum die Dichte gewöhnlich bei einer Temperatur in der Nähe des Siedepunktes bestimmt werden muss, wenn man additive Werte für die Molekularvolumina organischer Substanzen erhalten will, wie schon Kopp fand. Diejenigen Substanzen, die einen hohen Siedepunkt besitzen, und folglich auch einen hohen Kohäsionsdruck, befinden sich, wie wir erwarten, in einem sehr zusammengedrückten Zustande. Ihre Molekularvolumina werden deshalb kleiner, als die von nicht so sehr zusammengepresstem Material sein; wenn man aber das zusammengepresstere Material erhitzt, so vergrössert es durch die Wärmeausdehnung sein Volumen bis zu einem bestimmten Punkt, so dass es das durch die Kohäsionszusammenpressung verlorene Volumen wieder ersetzt. Je höher der Siedepunkt liegt, um so grösser muss die Zusammenpressung durch Kohäsion sein, und um so höher muss man die Temperatur steigern, um sie aufzuheben. Dies entspricht genau den Tatsachen. In vielen Fällen (denen der Fettsäure, Ester und

Äther) kommt es vor, dass die nötige Temperatursteigerung sich nicht nur in derselben Richtung ändert, wie die Siedepunkte, sondern auch noch genau in der Grösse ihren Differenzen entspricht. In andern Fällen, besonders bei Alkoholen, Aldehyden, Haloidverbindungen und aromatischen Verbindungen, sind die Abweichungen beträchtlich. In dem Fall des Butylalkohols z. B. muss die Flüssigkeit unter Druck bis über 35° über ihren Siedepunkt erhitzt werden, bis sie das nach Kopps Regel zu erwartende Volumen einnimmt, während bei ihrem Siedepunkt ihre Räumigkeit um 5 % zu klein ist[1]).

Abweichungen dieser Art deuten darauf hin, dass, obwohl im allgemeinen eine Substanz mit einem höhern Siedepunkt höher erhitzt werden muss, bis das Molekularvolumen eine genau additive Grösse wird, doch die genaue dazu erforderliche Temperatur von zuviel Variabeln abhängt, als dass sie genau bestimmt werden könnte. Die Tatsache, dass in einer Minderzahl von Fällen der Siedepunkt selbst ein wesentlicher Vergleichspunkt ist, scheint zufällig zu sein.

Hier ist wieder vollständige Regelmässigkeit nicht zu erwarten. Das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten in der oben beschriebenen Beziehung zwischen Dichte und Siedepunkt hätte durch die logische Anwendung der Theorie der zusammenpressbaren Atome vorausgesagt werden können, da augenscheinlich chemische Affinität, weil sie eine Atomverschiebung im Molekül verursacht, eine Änderung der Atomkompression und daher der Dichte bedingt, ohne die Kohäsionsanziehung sehr zu beeinflussen, und so den Siedepunkt unverändert lässt. Auf diese Weise kann die gewöhnliche Beziehung zwischen Siedepunkt und Dichte verdeckt werden.

Bei der Suche nach einer quantitativen Bewahrheitung einer solchen Wirkung sind die Unregelmässigkeiten selbst die besten Führer zu ihrer Ursache, daher dienen die Alkohole, die schon als abnormal in ihrem Verhalten bezeichnet wurden, als wertvolle Beispiele. Erfreulicherweise sind noch dazu die Bildungswärmen von genügend viel Alkoholen bekannt, um einen Anhalt für die Veränderung der innern Kräfte im Molekül zu bieten. Unten ist eine kurze Tafel gegeben, die diesen Punkt typisch beleuchtet.

Im Falle des Propylalkohols, der in nachfolgender Tafel gegeben ist, trifft die gewöhnliche Beziehung zu — die Dichte ist grösser, wo der Siedepunkt höher liegt —, aber in dem Falle des Amylalkohols liegt ander-

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 369 (1891).

seits eine Anomalie vor. In diesem letztern Fall sind die Dichten der beiden in der Tafel angegebenen Verbindungen gleich, obwohl ihre Siedepunkte um 29° auseinander liegen.

Die Wirkung von innern Atomverschiebungen auf die Dichte.

Alkohole	Siedepunkt	Spez Gew. bei 20°	Verbrennungswärme der Flüssigkeit[1]) *Ostwald*-Kal.	Latente Verdampfungswärme *Ostwald*-Kal.	Verbrennungswärme des Dampfes *Ostwald*-Kal.	Bildungswärme des Dampfes aus den Elementen in Kj.
Propylalkohol	97·4°	0·804	4803	96	4899	312
Isopropylalkohol	82·8	0·789	4783	92	4875	322
Isoamylalkohol	131	0·825	7939	105	8044	376
Dimethyläthylkarbinol	102	0·825	7885	97	7982	402

Die einzige brauchbare Erklärung dieses Umstandes liegt in der Annahme eines gewachsenen Binnendruckes, der von einer besondern Struktur des Dimethyläthylkarbinols herrühren kann; eine Kompression, die nichts direkt mit Kohäsionsdruck und Siedepunkt zu tun hat, weil diese nur von der oberflächlichen Anziehung der Molekeln abhängen. Da sie eine Volumenabnahme bedingen würde, so verdeckt diese innere Kraft die Volumenvermehrung, die durch den geringern Kohäsionsdruck in der niedriger siedenden Flüssigkeit bewirkt werden müsste. Diese hypothetische Überlegung wird durch die Bildungswärmen dieser Verbindungen gestützt. Dimethyläthylkarbinol hat eine deutlich grössere Bildungswärme als Isoamylalkohol, während im Falle der Propylalkohole kein grosser Unterschied zwischen den einzelnen Bildungswärmen der Isomeren besteht. Da ja eine grössere Bildungswärme im allgemeinen eine grössere Affinität bedeutet, und da ja eine grössere Affinität einen grössern Druck verursachen muss, und da ja ein grösserer Druck das Volumen vermindern muss, — so wird es sehr wahrscheinlich, dass bei dem Fall der Amylalkohole eine grössere Kraft in der Molekel in dem einen Falle eine Zunahme der Dichte verursacht, die gross genug ist, um die Dichteabnahme an der Oberfläche der Molekel, die von dem kleinern Kohäsionsdruck zwischen den verschiedenen Molekeln herkommt, aufzuheben. So bietet das anscheinend anomale Verhalten der Alkohole nicht nur kein Beweismittel gegen die angewendeten Prinzipien, sondern liefert sogar Material zugunsten derselben.

Diese Fälle mögen als typisch angesehen werden, und wahrscheinlich können die meisten Änderungen von Dichte, Zusammendrückbar-

[1]) Diese Zahlen stammen von Louguinine (Amer. Chem. Phys. (5) **21**, 140 (1880). Thomsens Zahlen zeigen ähnliche Differenzen, obwohl in übertriebenem Masse. Qualitativ würden sie zu demselben Schluss führen.

keit und Siedepunkt auf diese Weise erklärt werden. Man darf jedoch, wie schon zuvor, nicht erwarten, dass jeder Fall genau stimmt, denn die Dichten, Zusammendrückbarkeiten und Bildungswärmen zusammengesetzter Verbindungen dieser Art stellen nur Mittelwerte vor, und es könnte noch viel von der Konstitution des Körpers und von der Anordnung der Atome im Raume abhängen. So könnte es in den oben erwähnten Fällen von Wasser und Zinn leicht vorkommen, dass ein beträchtlicher Überschuss an Bildungswärme in einem gegebenen Falle durch den Übergang einer zusammenpressbarern Verbindung in eine weniger zusammenpressbare entsteht, wobei mehr chemische Energie verbraucht wird, ohne dass eine Volumenverminderung eintritt.

Bei der Betrachtung ergibt sich, dass alle diese typischen Fälle in Wahrheit bei ihrer Interpretation von folgenden sehr einfachen Bedingungen abhängen: erstens, dass der Binnendruck, der von beiden, Kohäsionsanziehung, wie von chemischer Affinität, herrührt, das Bestreben haben muss, das Volumen kondensierter Systeme (d. h. fester Körper oder Flüssigkeiten) zu vermindern; zweitens, dass diese Tendenz um so grösser ist, je grösser der Druck ist; und drittens, dass unter sonst gleichen Bedingungen eine durch Binnendruck bereits sehr zusammengepresste Substanz, wenn sie einem weitern zunehmenden Drucke ausgesetzt wird, eine geringere Volumenverminderung erfährt, als eine nur wenig zusammengepresste. Der Umstand, dass die oben erwähnten Tatsachen alle mit dieser durchsichtigen Logik übereinstimmen, gewährt eine starke Zuversicht, dass sie richtig angewendet ist.

Das Vorhandensein dieser verschiedenen Intensitäten von Binnendrucken bietet einen möglichen Untergrund auch für die Erklärung von teilweisen Parallelen und häufigen scheinbaren Unregelmässigkeiten der verschiedenen physikalischen Stoffeigenschaften, wie Zähigkeit, Härte, Duktilität, Hämmerbarkeit u. s. w., und der gelegentlichen Beziehung und häufig scheinbar wieder fehlenden Beziehung zwischen diesen Eigenschaften und den Siedepunkten. Wenn sich z. B. eine Flüssigkeit einatomig in Dampf verwandelt, wie das Zink es tut, so muss selbst die stärkste Bindung jeden Atoms zerrissen werden; und anderseits kann die Zähigkeit des Metalls nicht grösser sein, als die Kohäsion der schwächsten Bindung, wie es schon bei dem Fall des Zinns ausgesprochen wurde. Wenn in jedem von zwei Fällen die Atombindungen nahezu gleich waren, d. h. wenn die Atome von allen Seiten gleichmässig gepresst wurden, so darf man erwarten, dass Zähigkeit und Siedepunkt sich parallel ändern; nur bei einem polymerisierten festen Körper würde man eine solche Beziehung nicht erwarten können. Auf

ähnliche Art und Weise können die andern physikalischen Eigenschaften in Beziehung zu den sich ändernden Intensitäten der Kohäsions- und chemischen Anziehung diskutiert werden; aber die vollständige Diskussion benötigt mehr Kenntnisse über die Ausdehnung und Natur der Polymerisation von festen Körpern, als gegenwärtig vorhanden sind; deshalb muss sie aufgeschoben werden.

Zum Schluss mag erwähnt werden, dass die Hypothese von den zusammenpressbaren Atomen sich mit jeder der beiden noch möglichen Hypothesen über die letzte Natur des Stoffes verträgt; nämlich mit der heutzutage so populären korpuskularen Annahme und der Hypothese, die das Atom als letztes gleichförmiges, obwohl zusammenpressbares Aggregat annimmt.

Es ist übrigens durchaus keine notwendige Folge der diskutierten Tatsachen, dass das Atom eine sehr scharf ausgebildete Oberfläche besitzt, die Konzentration seiner Substanz darf sogar bis zum Zentrum hin allmählich abnehmen. Anderseits scheint die Tatsache, dass ein bestimmtes Volumen erreicht wird, und dass die Zusammendrückbarkeit stark mit der Volumenverminderung abnimmt, zu beweisen, dass die auseinandertreibende Ursache viel schneller, als nach dem Gesetz der umgekehrten Quadrate, dem die gewöhnlichen Formen der Anziehung und Abstossung folgen, anwächst. Die Diskussion dieser Fragen wird besser verschoben, bis einige unmittelbare Folgerungen der Hypothese untersucht worden sind.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurden folgende Schlüsse, auf Grund neuer Versuchszahlen von bekannter Genauigkeit, gezogen:

1. Es wurde gezeigt, dass bei den Verbindungen des Lithiums, Natriums, Kaliums, Chlors, Broms und Jods in jedem Einzelfall die Verbindungen eines zusammendrückbarern Elements mit grösserer Volumenabnahme gebildet wurden, als die eines weniger zusammenpressbarern Elements, vorausgesetzt, dass die andern Versuchsbedingungen gleich waren.

2. Durch eine Untersuchung der Zahlen für Chlorsilber, die Chloride und Bromide des Zinks und des Kadmiums, wie des Schwefelkohlenstoffs wurde gezeigt, dass unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die flüchtigere Substanz (d. h. diejenige mit geringerer Kohäsion) das grössere Molekularvolumen hat.

3. Es ist ferner darauf hingewiesen worden, dass eine gegebene Änderung der chemischen Energie eine kleinere Volumenänderung verursacht, als die gleiche Änderung in der Kohäsionsenergie bewirkt.

4. Diese typischen Tatsachen werden durch die Annahme erklärt, dass sowohl chemische Affinität, wie auch Kohäsionsanziehung eine zusammenpressende Wirkung auf feste und flüssige Substanzen ausüben, und dass der chemisch gebundene Teil jeden Atoms mehr zusammengepresst ist, als derjenige, der nur den Kohäsionsdruck auszuhalten hat.

5. Es wird gezeigt, dass Polymerisation und Kristallisation fähig sind, Unregelmässigkeiten zu verursachen. Die Fälle von Wasser und Zinn werden als Typen im einzelnen behandelt, und es wird gezeigt, dass in diesem Falle nichts zu finden ist, was der oben gegebenen Erklärung widerspricht.

6. Aus dem Vergleich vieler organischer Isomeren wird gezeigt, dass die Erklärung auch ihre Beziehungen zu Dichte, Zusammendrückbarkeit und Siedepunkt hier deckt und noch sogar mehrere scheinbare Unregelmässigkeiten in diesen Beziehungen verständlich macht. So wird der Grund gezeigt, warum additive Molekularvolumina nur erhalten werden, wenn von zwei Flüssigkeiten die weniger flüchtige (d. h. die mit der grössern Kohäsion) auf eine höhere Temperatur erhitzt wird.

7. Es wird vermutet, dass diese sich ändernden Intensitäten des Binnendrucks geeignet sind, die Veränderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie Zähigkeit und Hämmerbarkeit zu, erklären.

8. Diese Betrachtungen erweisen dadurch, dass sie die meisten in ältern Arbeiten diskutierten Unregelmässigkeiten unter numerische Berechnung bis in die Einzelheiten klarlegen, die Bedeutung der Veränderungen der Atomvolumina, und bieten eine wachsende Stütze für die Theorie von den zusammenpressbaren Atomen.

Cambridge, Mass., Januar 1904.

Heterogene katalytische Reaktionen. II[1]).

Autokatalyse in heterogenen Systemen.

Von

Max Bodenstein.

Im vierten Heft des laufenden Jahrgangs der Ber. d. d. chem. Ges.[2]) veröffentlichen die Herren Stock und Guttmann eine Anzahl von Messungsreihen, welche die allmähliche Zersetzung des von ihnen dargestellten Antimonwasserstoffs zum Gegenstande haben. Die Reaktion stellt eine heterogene katalytische Gasreaktion dar, insofern der Zerfall des Gases nur an den mit Antimon bekleideten Teilen der Gefässwände mit irgend messbarer Geschwindigkeit sich vollzieht, und deswegen zeigt die Reaktionskurve (umgesetzte Menge : Zeit) ein etwas ungewöhnliches Verhalten: in allen den Fällen, wo nicht durch gründliche Vorbehandlung mit zerfallendem Antimonwasserstoff die Gefässwände mit erheblichen Mengen Antimon schon vor dem Versuch überkleidet worden sind, verläuft sie in Form eines S, mit einem Wendepunkt, einem Maximum der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit, kurz sie bietet das typische Bild einer „Autokatalyse", und zwar einer solchen, bei welcher der Katalysator durch die Reaktion selbst entsteht[3]).

Diese Tatsache ist nun an sich nicht überraschend; sie steht in voller Analogie mit den Beobachtungen die Cohen[4]) am Zerfall des Arsenwasserstoffs, und ich selbst[5]) am Zerfall des Selenwasserstoffs gemacht habe. Unerwartet aber ist die ausserordentliche Regelmässigkeit der Reaktion. Die Herren Stock und Guttmann haben keine Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeit mitgeteilt, sie geben ihre Versuche nur in Tabellen und Kurven wieder und führen zur Illustration der auftretenden Beschleunigung nur die Werte der relativen Geschwindigkeit an, der zwischen je zwei Beobachtungen umgesetzten Menge be-

---

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **46,** 725 (1903).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 901 (1904).
[3]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 264.
[4]) Diese Zeitschr. **20,** 303 (1896), auch **25,** 483 (1898).
[5]) Diese Zeitschr. **29,** 428 (1899).

zogen auf die im Mittel vorhanden gewesene:

$$„V“ = \frac{x_{n+1} - x_n}{(t_{n+1} - t_n) \cdot {}^1/_2 \cdot (a - x_n + a - x_{n+1})}$$ [1].

Die unverkennbar vorhandene Regelmässigkeit der Erscheinung veranlasste mich zu einem Versuch, die Beobachtungen durchzurechnen, einem Versuch, der sehr befriedigende Resultate ergab.

Die mathematische Theorie dieser Autokatalyse ist vor längerer Zeit von Ostwald[2]) gegeben worden. Experimentell war bis in die jüngste Zeit kein Fall durchgemessen worden; erst im vergangenen Jahr hat Schilow[3]) zwei hierhergehörige Reaktionen, in homogener Lösung, untersucht und an ihnen die Folgerungen Ostwalds bestätigt gefunden.

Die Voraussetzung der Rechnung ist, dass die Geschwindigkeit ausser der Konzentration des reagierenden Stoffes der Konzentration, in unserm Falle der Menge des Katalysators proportional ist. Die erste ist $a - x$, die letztere setzt sich zusammen aus dem vor dem Versuch abgeschiedenen Antimon, m (oder etwa ihm gleichwertigen Rauheiten der Glaswände u. dgl.), und dem durch die Reaktion gebildeten, x, ist also $= m + x$, und daraus resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = k.(m + x).(a - x),$$

oder integriert: $$k = \frac{1}{(m + a).t} \cdot \ln \frac{m + x}{m} \cdot \frac{a}{a - x}.$$

Die Gleichung enthält eine zweite Konstante m; man kann diese rechnerisch ableiten aus der Lage des Umkehrpunktes der Kurve oder aus Versuchen, bei welchen von vornherein eine bekannte Menge des Katalysators vorhanden ist. Messungen dieser Art sind von den Herren Stock und Guttmann nicht mitgeteilt, und das erstgenannte Verfahren setzt ungewöhnlich exakte Messungen voraus, um hinreichende Sicherheit zu geben. Man kann aber für m ganz leicht durch Probieren passende Werte finden; so ergibt sich für die auf Seite 911 mitgeteilte Tabelle 4 $m = 200{\cdot}0$, wenn man a und x in mm Hg ausdrückt ($a = p_\infty - p_0$, $x = p_t - p_0$), und der Anschluss der Rechnung an den Versuch stellt sich folgendermassen dar:

---

[1]) Die Buchstaben haben die gebräuchliche Bedeutung, a Anfangskonzentration, x umgesetzte Menge. Die Herren Stock und Guttmann bezeichnen mit x die noch nicht umgesetzte Menge.

[2]) loc. cit.

[3]) Oxalsäure und Permanganat: Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2735 (1903) und ausführlicher: Bromsäure und arsenige Säure, Diese Zeitschr. **42**, 664 (1903).

Tabelle 1.

Tabelle 4 von St. und G.

$p_0 = 811{\cdot}9$; $p_\infty = 1203{\cdot}5$: $a = 391{\cdot}6$; $m = 200{\cdot}0$.

t	$p_{korr.}$[1]	$k.10^6$	t	$p_{korr.}$	$k.10^6$
0	811·9	—	16	980·3	124
2	831·9	125	18	999·3	123
4	850·5	119	20	1017·9	123
6	873·5	124	22	1034·0	122
8	895·1	124	24	1050·9	122
10	916·5	124	36	1133·6	126
12	939·0	125	48	1182·7	134
14	959·6	124	60	1201·5	179

Die Werte von k sind bis $t = 36$ (82% Umsetzung) vollkommen konstant[2]), ganz am Ende steigen sie sehr merklich; auf diesen Punkt will ich unten noch einmal zurückkommen: bis 80% aber stellt die Formel die Messungsergebnisse vorzüglich dar.

Da nun m der vor dem Versuch vorhanden gewesenen Menge des Katalysators proportional ist, die Anfangsgeschwindigkeit (für $x = 0$), aber dieser selben Grösse proportional sein muss, so muss man aus diesem $m = 200{\cdot}0$ und den Anfangsgeschwindigkeiten („V" für $t = 0$) für die andern Reihen passende m-Werte erhalten. Voraussetzung ist dabei, dass für alle Reihen gleich grosse Gefässe mit gleicher Oberfläche verwendet wurden, eine Bedingung, die annähernd erfüllt ist. (Vgl. loc. cit. Seite 912 oben.) So erhält man:

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	auf Seite	V	m	m / V
4.	911	0·024	200·0	8333
1.	909	0·063	524·8	„
2.	910	0·060	500·0	„
3.	911	0·032	266·7	„

[1]) Korrigiert wegen der Abweichung von den Gasgesetzen nach St. und G.

[2]) „k" ist hier wie gewöhnlich von $t = 0$ bis $t = t_n$ berechnet. St. und G. bemerken sehr richtig, dass diese Art der Berechnung die Abweichungen des beobachteten Reaktionsverlaufs vom berechneten nicht so deutlich hervortreten lässt, als die Berechnung jeweils von t_n bis t_{n+1} (vergl. hierzu Senter, Diese Zeitschr. **44**, 257. 1903). Aber sie ist viel bequemer und genügt vollkommen, wenn man sich bewusst bleibt, dass bei ihr einer mässigen Änderung der berechneten k ein erheblicher Unterschied zwischen Rechnung und Versuch entspricht. An der empfindlichsten Versuchsreihe von St. und G. habe ich auch die k-Werte jeweils von t_n bis t_{n+1} berechnet, siehe unten Seite 619. Natürlich wird die Kontrolle durch die Berechnung von t_n bis t_{n+1} an Sicherheit noch erheblich übertroffen durch die Ver-

Für Tabelle 5 lässt sich ein m-Wert so nicht ermitteln, da V für $t = 0$ nicht mit der nötigen Sicherheit zu bestimmen ist. Für diese, sowie für die aus Kurve IV, Seite 907[1]) abnehmbare Reihe habe ich m-Werte durch Probieren gefunden und aus diesen umgekehrt mit obigem Faktor $m/V = 8333$ V für $t = 0$ berechnet, die sich den für die spätern Zeiten beobachteten gut anschliessen (siehe unten Seite 619).

Aus diesen Rechnungen resultierten folgende Reihen:

Tabelle 3.

Tabelle 1 von St. und G.

$p_0 = 766{\cdot}6$; $p_\infty = 1149{\cdot}9$, $a = 383{\cdot}3$; $m = 524{\cdot}8$.

t	$p_{korr.}$	$k.10^6$	t	$p_{korr.}$	$k.10^6$
0	766·6	—	12	1003·6	122
2	814·4	121	16	1052·7	125
4	860·7	123	20	1092·0	130
6	901·7	122	24	1117·7	137
8	937·7	118	30·4	1140·7	155
10	971·9	119	36	1146·9	161

Tabelle 4.

Tabelle 2 von St. und G.

$p_0 = 759{\cdot}2$; $p_\infty = 1129{\cdot}3$; $a = 370{\cdot}1$; $m = 500{\cdot}0$.

0	759·2	—	18	1017·9	103
2	800·7	114	20	1036·0	105
4	838·5	112	22	1052·7	106
6	872·5	111	24	1066·3	108
8	902·6	107	28	1091·6	115
10	929·9	105	32	1108·7	123
12	954·2	103	36	1118·1	129
14	977·9	103	40	1123·9	137
16	998·6	103			

Tabelle 5.

Tabelle 3 von St. und G.

$p_0 = 766{\cdot}7$; $p_\infty = 1146{\cdot}1$; $a = 395{\cdot}1$; $m = 266{\cdot}7$.

0	766·7	—	16	954·9	102
2·5	797·7	104	20	994·0	102
4·5	823·6	106	24	1028·0	103
6	840·9	102	28	1058·9	105
8	865·6	103	32	1082·1	106
10	889·6	103	36	1101·8	109
12	912·5	102	48	1133·0	119

wendung variierter Anfangskonzentrationen, variierter gemessener Katalysatormengen usw., doch liegt zur Prüfung in diesem Sinne von seiten der Herren St. und G, noch kein Versuchsmaterial vor.

[1]) Kurve IV ist tatsächlich nicht, wie wohl irrtümlich angegeben, identisch mit Tabelle 5.

Tabelle 6.

Tabelle 5 von St. und G.

$p = 762{\cdot}5$; $p_\infty = 1141{\cdot}7$; $a = 379{\cdot}2$; $m = 4{\cdot}0$.

t	$p_{korr.}$	$k.10^6$	k[1])	t	$p_{korr.}$	$k.10^6$	k[1])
0	762·5	—	—	144	1013·3	96	85
48[2])	780·4	96	96	168	1075·1	96	101
72	816·5	104	119	192	1116·7	99	121
86	874·2	103	98	216	1132·9	102	120

Für diese Tabelle ergibt die oben (Seite 617) angedeutete Berechnung von V für $t = 0$: $V = m/8333 = 0{\cdot}000\,48$, durchaus anschliessend an die in der Originalabhandlung mitgeteilten Werte von V.

Tabelle 7.

Kurve IV von St. und G.

$a = 1{\cdot}000$; $m = 0{\cdot}003$.

t	x	k_1	$k.10^6$	t	x	k_1	$k.10^6$
48	0·03	0·0502	126	120	0·57	0·0507	127
72	0·12	0·0532	133	144	0·80	0·0499	125
96	0·32	0·0526	132	168	0·96	0·0533	133

Zu der letzten Tabelle sei zunächst bemerkt, dass aus der Kurve x nur in Bruchteilen von a abzulesen ist; das ändert an der Berechnung nichts, nur ist das entstehende k_1 in einer rund 400mal grössern Einheit ausgedrückt als früher ($m + a$ hier $= 1{\cdot}003$, in Tabelle 6 (5 von Stock und Guttmann) 383·2). Durch Division mit 400 sind aus k_1 die Werte von $k.10^6$ erhalten worden.

Allgemein ergibt sich aus den Tabellen, dass die benutzte Berechnung die Versuche sehr befriedigend darstellt bis gegen 90% der Umsetzung, bei den Versuchen mit geringer Geschwindigkeit (Tabelle 5 und Kurve IV der Herren Stock und Guttmann) sogar praktisch bis zu Ende. Das gilt innerhalb der einzelnen Reihen. Von einer zur andern sollte k auch konstant sein, da es die Reaktionsgeschwindigkeit für die Katalysatormenge 1 darstellt. Hier schwankt es etwas. Die Änderungen sind darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Versuche wahrscheinlich nicht mit exakt gleichen Gefässen ausgeführt sind. Deswegen hat m auch nicht immer den für jeden Versuch günstigsten Wert, denn mit m-Werten, die für jede einzelne Reihe ausprobiert werden, ist auch in den einzelnen Reihen die Übereinstimmung noch besser.

[1]) k von t_n bis t_n+1 berechnet, siehe Seite 617 Anmerkg. [2]).

[2]) Die Beobachtung für $t = 24$ ist fortgelassen, die Änderung von p gegen p_0 (1 mm) fällt in die Versuchsfehler (0·5° Temperaturänderung = 1·5 mm Druckänderung).

Aber die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist noch einer weitern Prüfung fähig. Die Gleichung:

$$dx/dt = k(m+x).(a-x)$$

gibt unter Umständen ein Maximum für dx/dt, entsprechend der S-Form der beobachteten Kurven[1]). Differenziert man die rechte Seite nach x und setzt den erhaltenen Wert gleich Null (Bedingung für das Maximum) so erhält man:

$$ka - km - 2kx_{\text{Max.}} = 0,$$

$$x_{\text{Max.}} = \frac{a-m}{2},$$

also ein reelles Maximum in allen den Fällen wo $a > m$ ist.

Diese Bedingung ist erfüllt für die Tabellen 3, 4, 5 und Kurve IV der Herren Stock und Guttmann und ergibt folgende Werte für das Maximum der (absoluten) Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 8.

Nr.	Tabelle 3	Tabelle 4	Tabelle 5	Kurve IV
x_{Maximum}	64·2	85·7	187·6	0·498[2])
$p_{\text{korr.}}$ für $x_{\text{Max.}}$	830·9	897·6	950·1	

Aus den Versuchsdaten ergibt sich ein Maximum für $\Delta p/\Delta t$ für Tabelle 3 zwischen $p = 823{\cdot}6$ und $840{\cdot}9$; für Tabelle 4 zwischen $p = 873{\cdot}5$ und $895{\cdot}1$; für Tabelle 5 zwischen $p = 874{\cdot}2$ und $1013{\cdot}3$, und zwar aus der Form der Kurve etwa in der Mitte zwischen beiden; für Kurve IV endlich stimmt ein Maximum für etwa 50% Zersetzung ebenfalls vollkommen mit dem Kurvenbild überein, während anderseits bei den Versuchen der Tabelle 1 und 2 ($a < m$) $\Delta p/\Delta t$ ohne Maximum von Anfang an abnehmende Werte zeigt — also auch dieser Bedingung genügt der verwendete Rechnungsmodus vollkommen.

Freilich wären noch verschiedene Prüfungen des letztern möglich. Bei allen mitgeteilten Versuchen hat der eingeführte Antimonwasserstoff Atmosphärendruck, während Änderung der Anfangskonzentration anderseits ein vortreffliches Mittel abgibt, um die benutzten Gleichungen am Versuch zu prüfen. Plötzliche Konzentrationsänderungen des reagierenden Gases — nach oben durch Hinzufügen von neuem Antimonwasserstoff, nach unten durch Auslassen des Überdrucks, oder durch die Wasserluftpumpe — würde bei konstantem Katalysator die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration allein kontrollieren

[1]) Vergl. Ostwald, loc. cit., und die experimentelle Verifizierung dieser Beziehung für $m = 0$ bei Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 664 (1903).

[2]) in Bruchteilen von $a = 1$.

lassen, schnelles Wiedereinfüllen neuen Gases nach beendetem Versuch — mit aus diesem bekannter Katalysatormenge — den Einfluss der letztern bei ungeänderter Konzentration kennen lehren, kurz die benutzte Darstellung der Versuchsergebnisse liesse sich noch in mannigfacher Beziehung verifizieren, und da die Herren Stock und Guttmann eine Fortsetzung der Arbeit angekündigt haben, so werden wir ja voraussichtlich auch über ähnliche Versuche noch Mitteilung erhalten.

Jedenfalls aber ergibt sich aus dem vorhandenen Versuchsmaterial und den oben ausgeführten Rechnungen schon mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit, dass die untersuchte Reaktion tatsächlich dem dargelegten Gesetz mit grosser Regelmässigkeit folgt, und diese Tatsache ist in zweifacher Hinsicht sehr merkwürdig: einmal insofern eine derartige Gasreaktion während der Abscheidung des Katalysators überhaupt regelmässig von statten geht, und anderseits dadurch, dass diese Regelmässigkeit sich gerade durch das gefundene Gesetz ausdrücken lässt.

Denn dieses ist eine rein formelle Übertragung der für homogene Systeme erwarteten und verifizierten Gesetzmässigkeit: die Konzentration des Katalysators in der Lösung ist hier einfach durch seine Menge ersetzt worden. Demgegenüber kann es aber gar keinem Zweifel unterliegen, dass vom Antimon nicht eine durch das Gewicht, sondern durch seine Oberfläche definierte Wirkung ausgeübt wird: ein im Gefäss befindlicher Antimonregulus hat sicherlich keine irgend erheblich grössere Wirkung als ein gleichgeformtes, vielleicht angeätztes Stück Glas. Demnach wäre zu erwarten, dass die katalytische Wirkung des abgeschiedenen Antimons der Oberfläche desselben proportional wäre, und die Reaktion durch eine Gleichung dargestellt würde von der Form:

$$dx/dt = k.(m + x^{2/3}).(a - x).$$

Diese schliesst sich tatsächlich den Versuchen mit grossem m ebenso gut an, wie die oben benutzte; sie gibt beispielsweise für Tabelle 4 der Herren Stock und Guttmann — k von t_n bis t_{n+1} mit der Differentialformel berechnet:

Tabelle 9.

$m = 268{\cdot}5.$

$t =$	0		2		4		6		8		10		12		14	
$k =$		38		32		37		36		35		37		35		36
$t =$	16		18		20		22		24		36		48		60	
$k =$		36		36		34		37		44		56		84		

Aber wenn man versucht, sie auf die viel empfindlichern Versuche mit kleinem m, Tabelle 5 und Kurve IV, anzuwenden, so versagt sie

vollständig, selbst wenn man $m = 0$ setzt und damit dem $x^{2/3}$ einen möglichst grossen Wirkungswert erteilt. Demnach ist tatsächlich die oben verwendete Gleichung die einzige, die die Versuche darstellt, und da es, soviel ich sehe, absurd ist, die Wirkung des Antimons sich anders als an der Oberfläche und demgemäss proportional der Oberfläche vorzustellen, so folgt, dass die Oberfläche proportional der Masse sein muss.

Dies aber ist nur möglich, wenn das Antimon sich in sehr vielen sehr kleinen Kristallen — oder allgemein Teilchen ablagert. Überdecken diese teilweise die schon vorhandenen, so schadet das nichts; das ändert nur den Proportionalitätsfaktor; und anderseits: handelt es sich wirklich um sehr viele sehr kleine Teilchen, so können wir mit mittlern Korngrössen und mittlern Oberflächen der einzelnen rechnen, und dann erscheint auch die ohne eine derartige Annahme im höchsten Masse überraschende Regelmässigkeit der ganzen Erscheinung plausibel.

Natürlich dürften selbst im Rahmen dieser Anschauung gewisse Variationen in der Art der Ablagerung des Antimons noch anzunehmen sein: diese wird verschieden ausfallen, je nachdem sie in der Wärme oder der Kälte, schnell oder langsam stattfindet, und zwar wird sich damit sowohl die mittlere Korngrösse ändern wie der Anteil der Oberfläche, der durch Anlagerung an schon vorhandene Kristalle verloren geht. Es scheint, dass diese Verschiedenheiten, besonders die letztere auch in den oben ausgeführten Rechnungen schon zu Geltung kommen: am Schluss der Reihen mit grossem m, mit grosser Anfangsgeschwindigkeit wächst die berechnete „k“ am Ende des Versuches, wo die absolute Geschwindigkeit klein wird, immer sehr erheblich, ein Phänomen, das bei den beiden Versuchen mit durchgehends geringer Geschwindigkeit nicht auftritt. Die Annahme, dass das langsam sich abscheidende Antimon wirksamere Formen, grössere Oberflächenentwicklung, d. h. wohl hauptsächlich eine diskretere Verteilung der Kriställchen besitzt, würde diesen Unterschied verständlich erscheinen lassen.

Auch die Verringerung der Wirksamkeit des Antimonbeschlages beim Stehen im Vakuum — Übergang der kleinern Kristalle in die grössern — würde in Übereinstimmung mit der benutzten Vorstellung sein, und ich finde in den von den Herren Stock und Guttmann mitgeteilten Versuchsergebnissen nichts, das ihr widerspräche. Vielleicht ist es möglich, aus den in Aussicht gestellten weitern Beobachtungen speziell über die Gestalt der Antimonoberfläche (Seite 915) mehr über den Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit des Katalysators und die Zahl der Kristalle zu erfahren, die nötigenfalls in ähnlicher

Weise sich wird feststellen lassen, wie die Zahl der Silberkörner in der photographischen Platte (cf. Bellach, Photogr. Negative, Halle 1903).

Natürlich möchte ich nicht behaupten, dass die benutzte Vorstellung von der Abscheidung des Antimons in Form sehr vieler sehr kleiner Teilchen die einzige Möglichkeit bietet, um die beobachtete Tatsache der Proportionalität zwischen Menge des Katalysators und seiner Wirksamkeit mit der logischerweise doch wohl zweifellos zu verlangenden Proportionalität zwischen Oberfläche und Wirksamkeit in Einklang zu bringen. Wie dem aber sein mag, das geht aus den ausgeführten Rechnungen mit Sicherheit hervor, dass die erstgenannte Beziehung mit bemerkenswerter Genauigkeit besteht, dass die Geschwindigkeit dauernd der Menge des Katalysators proportional ist.

Damit verliert aber die studierte Reaktion die Sonderstellung, die man ihr nach der ungewöhnlichen Form der Reaktionskurven zunächst zuzuschreiben geneigt ist. Sie schliesst sich vollkommen an an die klassischen Beispiele der „monomolekularen" Reaktionen, den Zerfall von Arsen- und Phosphorwasserstoff. Wenn man zur Untersuchung dieser Vorgänge alte Gefässe benutzt, die schon eine Weile dem gleichen Zweck gedient haben, und mit Arsen, bzw. Phosphor überzogen sind, wie es van't Hoff[1]) zweifellos stillschweigend, Kooij[2]) und Cohen[3]) ausgesprochenermassen getan haben, so ändert die kleine Menge der durch den Versuch sich abscheidenden Kristalle nichts merkliches mehan der Menge des Katalysators, x verschwindet neben m in der benutzten Gleichung, und es resultiert die Gleichung der ersten Ordnung. Nun hat aber Cohen[4]) auch eine Versuchsreihe mitgeteilt, die mit Arsenwasserstoff in einem neuen Gefäss angestellt worden ist, und eine zweite, die im Anschluss an diese mit einer neuen Gasfüllung ausgeführt wurde. Auf diese müsste sich die benutzte Gleichung ebenfalls anwenden lassen, und das ist tatsächlich der Fall.

Der Versuch mit dem neuen Gefäss ergibt die:

Tabelle 10.

$p_0 = 744{\cdot}9$; $a = {}^1/_2 . p_0 = 372{\cdot}5$; $m = 280{\cdot}0$.

t	p	$k.10^6$	t	p	$k.10^6$
3·5	779·8	105	9	848·0	113
4·5	792·1	107	10·5	865·8	113
5·5	817·9	118	12	880·9	112
7·5	829·7	112	15	912·6	112

[1]) Études S. 83—87 (1884).
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 155 (1893). [3]) Diese Zeitschr. **20**, 303 (1896).
[4]) Loc. cit. S. 304. 305.

Aus dem m und dem Endwert von x dieses Versuchs sollte nun das m des neuen sich berechnen lassen. Aber die Versuche schliessen insofern nicht aneinander an, als die Geschwindigkeit am Schluss des ersten viel grösser ist als die am Beginn des zweiten[1]). Der Katalysator hat sich (vielleicht durch Stehen an der Luftpumpe wie beim Antimonwasserstoff) verschlechtert. Zieht man den Umstand passend in Rechnung, wozu alle Daten gegeben sind, so erhält man $m = 343{\cdot}3$ und damit für den zweiten Versuch die:

Tabelle 11.

$p_0 = 733{\cdot}3$; $a = {}^1/_2 \cdot p_0 = 366{\cdot}7$; $m = 343{\cdot}3$.

t	p	$k.10^6$	t	p	$k.10^6$
5·5	805·8	105	8	835·3	105
6·5	818·1	107	9·5	850·2	103

deren Werte sich denen des vorigen Versuches ganz wohl anschliessen und unter sich gut übereinstimmen[2]).

Das Maximum von $\Delta x/\Delta t$ liegt bei Tabelle 10 zwischen $p = 792{\cdot}1$ und 817·9. Die Rechnung ergibt für $x_m = {}^1/_2 \cdot (a - m) = 46{\cdot}5$, d. h. $p_m = 791{\cdot}4$. Der zweite Versuch würde der Rechnung nach ein Maximum bei $x = 11{\cdot}7$, $p = 745{\cdot}0$ zeigen müssen. Das ist natürlich nicht mehr erkennbar, und $\Delta x/\Delta t$ fällt von Anfang an.

Auch eine Versuchsreihe, die ich selbst[3]) vor einiger Zeit über den Zerfall des Selenwasserstoffs in reinen Glasgefässen gemacht habe, fällt in das benutzte Schema. Dass die Zersetzung mit merklicher Geschwindigkeit nur am Selen stattfindet, hatte ich schon aus andern Versuchen gefolgert; es besteht aber auch vollkommen die oben dargelegte Proportionalität zwischen Katalysator und Reaktionsgeschwindigkeit während der ganzen Versuchsreihe. Da die Reaktion praktisch umkehrbar ist, so tritt an Stelle der gesamten Anfangskonzentration a, die bis zur Erreichung des Gleichgewichtes umwandelbare ξ, der Grenzwert von x, sonst ändert sich an der Rechnung nichts. Die Versuchsdaten ergeben folgende Zusammenstellung:

[1]) Dieser Umstand kommt bei Cohens Rechnung nicht zur Geltung, seine k schliessen vortrefflich aneinander an. Das kommt aber nur daher, dass bei dem ersten Versuch k immer von $t = 0$ an gerechnet ist (vgl. Seite 617, Anmerkung). Zwischen den beiden letzten Beobachtungen des ersten Versuchs ist $k = 0{\cdot}0208$, am Anfang des zweiten 0·0174, also der Anschluss ist nur scheinbar.

[2]) Cohen berechnet nach der ersten Ordnung $k = 0{\cdot}0174$, 176, 177, 175; ebensogut übereinstimmend wie meine „k". Die Änderung des Katalysators (m gross gegen x) ist nicht mehr bemerkbar.

[3]) Gasreaktionen in der chemischen Kinetik S. 66, Diese Zeitschr. **29**, 428 (1899).

Tabelle 12[1]).

$a = 1{\cdot}000$, $\xi = 0{\cdot}774$, $m = 0{\cdot}080$.

$t =$	2	3	4	5	12
$x =$	0·058	0·085	0·139	0·252	0·754
$k =$	0·365	357	352	434	361

Das Maximum liegt nach der Berechnung bei $x = 0{\cdot}347$, was der Reaktionskurve sehr wohl entspricht.

Weitere Beispiele für derartige Gasreaktionen habe ich in der Literatur nicht finden können; das ist nicht überraschend: derartige Vermehrungen der Reaktionsgeschwindigkeiten sind Störungen, die man im allgemeinen zu beseitigen trachtet, um unter möglichst einfachen Bedingungen die Messungen anstellen zu können. Es würde wohl lohnend sein, den Zerfall des Nickelkohlenoxyds, die Zersetzung der organischen Metallverbindungen u. dgl. von diesem Standpunkt aus zu studieren.

Dagegen ist noch eine Reaktion in wässeriger Lösung wiederholt untersucht worden, die ebenfalls hierher zu gehören scheint: die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren[2]). Es scheidet sich bekanntlich, wenn man Natriumthiosulfatlösungen mit Säuren versetzt, nach äusserst kurzer oder bei sehr verdünnten Lösungen nach etwas längerer Zeit Schwefel ab, der durch die Reaktion:

$$Na_2S_2O_3 + HCl = NaCl + NaHSO_3 + S$$

oder:

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S$$

frei wird. Der Vorgang gebraucht, zumal in sehr verdünnten Lösungen, ziemlich lange Zeit bis zur Vollendung, und es scheint, als ob der in Form winziger Tröpfchen abgeschiedene Schwefel die Reaktion ebenso katalysierte, wie das Antimon den Zerfall des Antimonwasserstoffs.

Die Beobachtungen, die diese Mutmassung stützen, sind von Foussereau[3]) gemacht worden. Er mass den Fortschritt der Reaktion durch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung. Ob dies Mass tatsächlich geeignet, ist zur Verfolgung des chemischen Vorganges, oder ob merkliche Änderungen des Widerstandes auch den suspendierten Schwefeltröpfchen zu verdanken sind und die Anwendung der Methode unsicher machen, ist allerdings eine Frage, die nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im erstern Sinn entschieden werden kann. Aber wenn man Foussereaus Messungen akzeptiert, so geben sie wenigstens an

[1]) Die Messung für $t = 1$ ist fortgelassen worden, da sie ein von den andern gänzlich — nach jeder Berechnungsart — abweichendes Resultat ergeben hatte.

[2]) Die letzte Arbeit über den Gegenstand ist die von v. Oettingen, Diese Zeitschr. **33**, 1 (1890), woselbst die ältere Literatur zitiert ist.

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 533 (1888).

den verdünnten Lösungen ein vollkommenes Analogon zu den besprochenen Gasreaktionen. Die Reaktionskurven sind S-förmig mit einem Maximum der Geschwindigkeit, und die Geschwindigkeit der Reaktion lässt sich erhöhen durch Zusatz einer bereits umgesetzten mit Schwefeltröpfchen erfüllten Lösung zur reagierenden Flüssigkeit.

Ich habe deswegen versucht, diese Versuche ebenfalls in der obenbenutzten Weise durchzurechnen, und zwar mit einem im ganzen befriedigenden Erfolge. Ich habe dieselbe Gleichung wie oben benutzt:

$$dx/dt = k(m + x).(a - x),$$

d. h. ich habe vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit bei konstanter Menge des Katalysators der Konzentration der Lösung $(a - x)$ direkt proportional sei. Ob das statthaft ist, ist selbst nach den Ergebnissen der Untersuchung v. Oettingens, dem wir die ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken, nicht leicht zu entscheiden. Denn von allen sonstigen Unsicherheiten abgesehen: dadurch, dass der abgeschiedene Schwefel die Reaktion beschleunigt, dass aber seine Menge der des zersetzten Thiosulfats proportional ist, kommt in die Versuche ein Faktor hinein, der die Beziehung zwischen Konzentration und Geschwindigkeit ganz erheblich maskieren muss. v. Oettingen hat diesen Gegenstand nicht behandelt, da es ihm auf den Zusammenhang der Reaktion mit der Konzentration des Wasserstoffions und mit der Ionentheorie ankam, ich habe deswegen einfach versucht, ob sich die Messungen Foussereaus so berechnen lassen, und es scheint, dass wenn man die beschleunigende Wirkung des Schwefels in Rechnung zieht, tatsächlich die Voraussetzung meiner Gleichung, Proportionalität zwischen Konzentration in der Lösung und Reaktionsgeschwindigkeit, erfüllt ist.

Diese Ergebnisse der Rechnung sind folgende:

Tabelle 13.

Kurve 3 von Foussereau.

$^1/_{315\cdot5}$-n. $a = 9573$. $m = 500$.

t[1])	R[2])	k	t	R	k
0	19127	—	7	20820	0·104
0·07	19160	0·42	12	23120	0·099
1	19250	0·101	30	26450	0·061
3	19550	0·095	∞	28700	—

Maximum berechnet bei $R = 23627$, beobachtet zwischen 20820 und 23120.

[1]) Zeit in Tagen.

[2]) Widerstand der Lösung in Ohm.

Tabelle 14.

Kurve 4 von Foussereau.

$^1/_{1201}$-n. $a = 35120$. $m = 1000$.

t	R	k	t	R	k
0	67300	—	28	76030	0·040
1·625	67470	0·043	39	86410	0·042
4	68080	0·062	50	95650	0·043
9	68640	0·043	61	99830	0·042
21	72560	0·041	∞	102420	—

Maximum berechnet bei $R = 84360$, beobachtet nach Foussereau „vers le 37. jour", ganz identisch.

Die gleiche Lösung wurde nach Zusatz von $^1/_{26}$ ihres Volumens an ganz alter umgesetzter Flüssigkeit untersucht; m wird dadurch auf $m + \frac{a}{26} = 1000 + 1350 = 2350$ vermehrt. Damit erhält man folgende:

Tabelle 15.

Kurve 4B (5) von Foussereau.

$\frac{1}{1201 \times 27/26}\, n$; $a = 34320$; $m = 2350$.

t	R	k	t	R	k
0	68140	—	21	83430	0·052
1·625	68680	0·064	28	90720	0·053
4	69400	0·052	39	98380	0·056
9	71750	0·053	50	100930	0·051

Maximum berechnet bei $R = 84100$, gefunden unmittelbar hinter 83430.

Die Lösung der Tabelle 14 wurde in einem weitern Versuch mit $^1/_{13}$ ihres Volumens an alter Lösung versetzt. m würde dadurch auf 3700 wachsen. Aber dieser Wert gibt nur mässige Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung, ich habe deswegen noch einen passendern $m = 5700$ benutzt:

Tabelle 16.

Kurve 4C (6) von Foussereau.

$\frac{1}{1201 \times 14/13}\, n$; $a = 33820$.

t	R	$k\,(m = 3700)$	$k\,(m = 5700)$
0	69000	—	—
1·625	70370	0·089	0·074
4	72400	0·083	0·063
9	79750	0·084	0·069
21	95990	0·077	0·069
28	100700	0·066	0·072
39	101970	0·056	0·062

Maximum berechnet für $m = 3700$ bei $R = 84000$, für $m = 5700$ bei $R = 83000$, beobachtet bei etwa 82600.

Konzentriertere Lösungen als die $^1/_{315 \cdot 5}$-norm. lassen keine Maxima mehr erkennen, auch wird bei diesen die Bestimmung des Anfangspunktes wegen der grossen Geschwindigkeit des Vorganges ungenau, so dass ich die zwei noch weiter von Foussereau mitgeteilten Reihen nicht berechnet habe[1]). Geht doch auch schon aus den oben angeführten hervor, dass eine ganz leidliche Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung innerhalb der einzelnen Reihen zu erzielen ist.

Um von Reihe zu Reihe die Brauchbarkeit der Formel zu prüfen, müssen die oben angeführten Werte von k noch mit $\frac{1}{m+a} \cdot 2{\cdot}303$ multipliziert werden (was noch nicht geschehen ist). Man erhält dann für Tabelle 13 etwa $k = 30$, für Tabelle 14 $k = 50$, für Tabelle 15 $k = 61$, für Tabelle 16 $k = 92$, also eine sehr erhebliche Divergenz, aus der nur das eine zu entnehmen ist, dass nicht die Reihe mit der grössern Konzentration (Tabelle 13 $^1/_{315}$-norm.) die grösste, sondern im Gegenteil die kleinste „Konstante" gibt, dass es also sicher nicht statthaft gewesen wäre, statt $(a - x)$ etwa $(a - x)^2$ in die benutzte Gleichung einzuführen.

Es wäre vielleicht möglich, durch passende Änderung der verwendeten Gleichung diese Mängel noch zu beseitigen, aber ein solcher Versuch scheint nicht lohnend; denn es ist ganz zweifellos, dass in den Versuchen von Foussereau die Verhältnisse doch ganz erheblich komplizierter liegen, als es nach der benutzten Darstellung den Anschein hat, dass neben der chemischen Hauptreaktion nach einiger Zeit eine Nebenreaktion auftritt[2]), dass die Schwefelkügelchen sich allmählich vereinigen usw., so dass nur durch eine besondere Untersuchung Material gewonnen werden könnte, auf dem mit der nötigen Sicherheit weitere Berechnungen aufzubauen wären. Und dann wird man sicherlich mit Vorteil eine Reaktion wählen, die einen etwas stabilern Autokatalysator liefert, etwa die Reduktion von Silbersalzen durch ameisensaure Salze oder dgl. Dass aber eine solche Untersuchung nicht aussichtslos ist, dass zweifellos auch in Lösungen solche heterogene Autokatalysen sich rechnerisch behandeln lassen, das, meine ich, geht aus der Berechnung von Foussereaus Versuchen mit Sicherheit hervor.

---

[1]) Auch v. Oettingen hat ähnliche Versuche angestellt (loc. cit. S. 28ff.), die aber durchgehends nicht weit genug durchgeführt sind, um hier verwendet werden zu können.

[2]) Colefax; vgl. v. Oettingen, loc. cit. S. 20.

Nach dieser Abschweifung in das Gebiet der Flüssigkeiten möchte ich noch einmal mit wenigen Worten auf die Arbeit der Herren Stock und Guttmann zurückkommen, um einen Schluss zu diskutieren, den sie aus ihren Versuchen ziehen, und der meiner Ansicht nach sicherlich verfrüht und wahrscheinlich sogar unrichtig ist. Durch die Arbeit von Brunner[1]) war nachgewiesen worden, dass in vielen Fällen heterogene Reaktionen in wässerigen Lösungen sich so auffassen lassen, dass derjenige Vorgang, welcher die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt, die Diffusion der reagierenden Stoffe in einer sehr dünnen, der Grenzfläche adhärierenden Haut ist, dass dieser Diffusion gegenüber die Geschwindigkeiten unendlich gross sind, mit der einerseits auf der einen Seite der Haut die Stoffe in dieselbe übertreten, und mit der sie wieder auf der andern Seite der Haut durch die chemische Reaktion vernichtet werden. Es war zu erwarten, dass bei den glänzenden Resultaten der Brunnerschen Arbeit ihre Schlüsse bei weiterer Verallgemeinerung sich nützlich erweisen würden, und dass solche Verallgemeinerungen alsbald vorgenommen werden würden.

Dies haben denn auch die Herren Stock und Guttmann getan. Sie sagen auf Seite 913 ihrer Abhandlung: „Wir sind auch der Nernstschen Ansicht, dass der eigentliche Reaktionsvorgang an der Antimonoberfläche mit unmessbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die Diffusionserscheinungen, welche dem Verlauf der Reaktion den wesentlichen Charakter geben, spielen sich unserer Meinung nach hauptsächlich an der dem Antimon adhärierenden dünnen Gashaut ab . . ."

Dass Nernst und Brunner in der von ihnen benutzten Darstellung der heterogenen Reaktionen kein Schema sehen, dem sich notwendigerweise alle derartigen Vorgänge unterordnen müssen, geht aus dem auf Seite 66 von Brunner Gesagten unzweideutig hervor. Dass eine derartige Verallgemeinerung nicht unbedenklich ist, ergibt sich aber auch schon aus der Tatsache, dass Brunner zur Prüfung der Nernstschen Hypothese ganz systematisch solche Vorgänge ausgewählt hat, bei welchem der chemische Teil eine Ionenreaktion ist, also ein Vorgang, dessen Geschwindigkeit man ihrer ungeheuern Grösse wegen überhaupt nicht oder nur auf besonderm, teilweise hypothetischem Wege messen kann[2]). Demgegenüber liegt zu der Annahme einer sehr grossen Geschwindigkeit des Zerfalls von Antimonwasserstoff an der Antimonoberfläche nicht der mindeste Grund vor; unmöglich ist sie natürlich

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904) und Nernst, Ebenda 52.

[2]) Le Blanc und Schick, Diese Zeitschr. **46**, 213 (1903) und die Diskussion über den Gegenstand: Zeitschr. für Elektrochemie **9**, 640 (1903).

nicht, aber aus den Versuchen der Herren Stock und Guttmann lässt sich durchaus keine Entscheidung hierüber entnehmen. Denn beide Annahmen: geringe Diffusionsgeschwindigkeit, grosse chemische Reaktionsgeschwindigkeit und schnelle Diffusion bei langsamem Zerfall führen zu dem gleichen Resultat, und zwar zu dem, welches die Versuche ergeben haben.

Denn in allen Fällen müssen wir den Gesamtvorgang in mindestens drei Teile zerlegen, unter Benutzung der zweckmässigen und zweifellos berechtigten Annahme einer adsorbierten Gashaut auf dem Antimon. 1. Antimonwasserstoff löst sich an der dem Gefässinnern zugekehrten („innern") Seite der Haut, 2. er diffundiert durch diese zu der andern dem Antimon zugekehrten („äussern") Seite derselben, 3. er zerfällt hier am Antimon, 4. das dadurch gebildete Antimon scheidet sich ab, der Wasserstoff diffundiert rückwärts durch die Haut und tritt in den Gasraum. Die Vorgänge sub. 4. sind irrelevant für unsere Betrachtungen: das Wegdiffundieren des Wasserstoffs wird, wie die Herren Stock und Guttmann bemerken, sehr wahrscheinlich den Gesamtvorgang nicht beeinflussen[1]) und von der Änderung durch die Neuabscheidung des Antimons, wollen wir vorläufig absehen, ihr ist durch die benutzte Gleichung Rechnung zu tragen. Vom Vorgang 1. ist nach den Nernstschen Darlegungen probabel, dass er stets praktisch unendlich schnell erfolgt. Also an der „innern" Seite der Haut herrscht dauernd Verteilungsgleichgewicht zwischen Haut und Gasphase, die Konzentration des Antimonwasserstoffs an diese Seite der Haut ist dauernd proportional der im Gasraum.

Machen wir nun die Annahme, dass 2. sehr langsam ist gegen 3., so wird der an die „äussere" Seite der Gashaut gelangende Antimonwasserstoff dort praktisch momentan zersetzt, seine Konzentration ist dort dauernd Null, und wir messen die Geschwindigkeit der Diffusion von der „innern" zur „äussern" Seite der Haut, die, wenn die Dicke der Haut sich nicht ändert, proportional der Konzentrationsdifferenz ist:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1(C-0), \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k.(a-x).$$

Nehmen wir anderseits an, dass 3. sehr langsam ist gegen 2., so herrscht an der „äussern" Seite der Haut dieselbe Konzentration wie an der „innern", d. h. die ganze Haut steht dauernd im Verteilungs-

[1]) Das liesse sich prüfen, wenn man die Reaktion bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff und ohne solche sich vollziehen lässt. Cohen hat am Arsenwasserstoff (Diese Zeitschr. **25**, 483. 1898) keinen Unterschied zwischen beiden Anordnungen gefunden.

gleichgewicht mit der Gasphase, die Konzentration in der ganzen Haut ist dauernd proportional der in der Gasphase. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in dieser Haut (oder auch in dem Teil derselben, der dem Antimon unmittelbar anliegt) wird nun irgend einer Potenz der Konzentration des Antimonwasserstoffs proportional sein, am wahrscheinlichsten der ersten, also:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C_{\text{Haut}} = k C_{\text{Gasphase}}; \quad \frac{dx}{dt} = k.(a-x).$$

Für beide Überlegungen spielt aber die Dicke der adsorbierten Haut sowohl, wie ihre Zusammensetzung noch eine wichtige Rolle: Damit die erste Überlegung zu dem gemeinsamen Ergebnis führt, muss 1. die Dicke der Haut sich nicht ändern, und 2. der Diffusionskoeffizient des Antimonwasserstoffs in ihr sich nicht ändern, d. h. die Haut in ihrer Zusammensetzung konstant sein. Nun enthält der Gasraum zuerst reinen Antimonwasserstoff, zum Schluss reinen Wasserstoff; demnach wird die Zusammensetzung der Haut variieren müssen, wobei natürlich möglich ist, dass die Vergrösserung der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in ihr kompensiert wird durch eine Vergrösserung ihrer Dicke, durch Verlängerung des Diffusionsweges — möglich aber nicht wahrscheinlich, denn reiner Wasserstoff wird sicherlich weniger adsorbiert als reiner Antimonwasserstoff.

Diese Voraussetzungen braucht die zweite Annahme nicht, wenn die Reaktion nicht in der gesamten Masse der Haut, sondern nur an ihrer „äussern" Seite am Antimon selbst stattfindet. Dann ist sowohl ihre Masse, d. h. ihr Volumen irrelevant, als auch ihre mittlere Zusammensetzung: denn unmittelbar am Antimon besteht sie zweifellos aus reinem Wasserstoff, für den natürlich der Verteilungskoeffizient in bezug auf Antimonwasserstoff gegen die Gasphase konstant ist. Das gemeinsame Endergebnis folgt also aus der ersten Annahme nur mit gewissen nicht allzu wahrscheinlichen Voraussetzungen, aus der zweiten nur unter Hinzuziehung einer einzigen fast selbstverständlichen, und aus allen beiden natürlich nur für den Fall, dass der Katalysator konstant bleibt, oder seine Änderung entsprechend berücksichtigt wird.

Gerade diese dauernde Änderung des Katalysators aber wird es ausserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich machen, einen sichern Entscheid zwischen den beiden Anschauungen durch entsprechende Messungen herbeizuführen, da die feinen Änderungen, welche die Dicke der Haut und die andern angedeuteten Faktoren etwa ergeben können, voraussichtlich immer überdeckt werden durch die grobe Beschleunigung, die das sich abscheidende Antimon hervorruft. Man wird also ver-

suchen müssen, noch andere Kriterien heranzuziehen und in diesem Sinne dem Temperaturkoeffizienten der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten die grösste Aufmerksamkeit widmen müssen.

Der Temperaturkoeffizient aller Diffusionsgeschwindigkeiten ist klein und hat ziemlich allgemein den Wert von etwa $+ 2\%$ pro Grad[1]). Dieser bescheidene Zuwachs der Geschwindigkeit findet sich nun ebenfalls in allen Fällen, wo auch aus andern Gründen die Annahme einer Diffusionsgeschwindigkeit als der wirklich gemessenen Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion sich als zweckmässig erwiesen hat: bei allen Fällen, die Brunner untersucht hat, und bei der Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin[2]) und durch feuchtes oder trockenes massives Platin[3]). Umgekehrt ist die Zunahme der Geschwindigkeit aller im homogenen System sich abspielenden chemischen Reaktionen eine sehr viel grössere[4]), und diese grosse Empfindlichkeit gegen die Temperatur zeigte auch die einzige heterogene Reaktion, deren Verlauf auch sonst die Annahme rechtfertigt, dass bei ihr die gemessene Geschwindigkeit die einer chemischen Reaktion ist, und bei der die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur gemessen ist, die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus seinen Elementen[5]).

Deswegen bietet der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ein Kriterium von sehr hoher Zuverlässigkeit, um in dubio die Zugehörigkeit einer gemessenen Geschwindigkeit in die eine oder die andere Kategorie festzustellen. Nun sind die Temperaturkoeffizienten gemessen worden für den Zerfall des Phosphorwasserstoffs, Arsenwasserstoffs und Selenwasserstoffs — und diese zeigen durchaus den hohen „chemischen" Wert; ein sehr wahrscheinlicher Analogieschluss wird daher auch der Zersetzung des Antimonwasserstoffs einen hohen Temperaturkoeffizienten zuschreiben, eine Mutmassung, die sich ja äusserst leicht prüfen lässt. Aber auch die Reaktion von Foussereau ist sehr empfindlich gegen

---

[1]) Auch für in Wasser oder Kautschuk gelöste Gase (Wroblewski, Wied. Ann. **8**, 29 (1878) und früher) und demnach wohl auch für Lösungen von Gasen in solchen Adsorptionshäuten.

[2]) Ernst, Diese Zeitschr. **37**, 472 (1901).

[3]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **46**, 725 (1903).

[4]) Ausser bei den photochemischen Vorgängen und einer einzigen andern Reaktion, Chlorierung von Benzol bei Gegenwart von Jodchlorid: Slator, Diese Zeitschrift **45**, 513 (1903).

[5]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **29**, 315 (1899). Leider ist bei den andern hierher gehörigen Beispielen (Goldschmidt, Diese Zeitschr. **31**, 234 (1899) und Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 370 (1899); Löwenherz, Diese Zeitschr. **15**, 393 (1894)) der Temperaturkoeffizient nicht gemessen worden.

die Temperatur. Eine Messung, die er bei 100° angestellt hat, gibt in derselben Weise wie die andern berechnet

Tabelle 17.

$^1/_{1201}$-n. $a = 35080$. $m = 3000$.

$t =$	0	6	28	61	122 Min.
$R =$	67340	67660	69820	76120	86310
$k =$	—	0·0080	0·0105	0·0118	0·0098

Für 15° war k in analoger Weise für die Zeiteinheit ein Tag berechnet (Tabelle 14) 0·042, also auf die Einheit eine Minute reduziert 0·000029. Die Geschwindigkeit steigt also von 15 bis 100° auf das 340fache, oder etwa auf das $2^{8\cdot5}$fache, d. h. auf das Doppelte pro 10°, ganz wie die gewöhnlichen „chemischen" Reaktionen.

Aus der Grösse der Temperaturkoeffizienten kann man also darauf schliessen, dass die gemessenen Vorgänge in allen besprochenen Fällen chemische Reaktionen, keine Diffusionen sind. Bündig ist der Schluss freilich nicht, denn es kann mit steigender Temperatur die Dicke der Adsorptionsschicht, d. h. die Länge des Diffusionsweges stark abnehmen, und dann würde auch ein Diffusionsvorgang eine grosse Temperaturempfindlichkeit ergeben. Aber da in keinem der genau untersuchten Fälle derartiges in erheblichem Umfange beobachtet worden ist, so ist die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung nicht sehr gross, und es ist viel eher anzunehmen, dass es sich bei allen den diskutierten Katalysen um die Messung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten gehandelt hat, und dass die widersprechende Ansicht der Herren Stock und Guttmann mindestens verfrüht, wahrscheinlich aber falsch ist.

Im vorliegenden habe ich die kürzlich publizierten Versuche der Herren Stock und Guttmann über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs einer Berechnung unterzogen, unter der Annahme, dass sie Fälle von „Autokatalyse" darstellen. Die Gleichung:

$$dx/dt = k(m+x).(a-x)$$

— m die Menge des Katalysators zur Zeit $t = 0$ — beschreibt in sehr befriedigender Weise mit allen Konsequenzen die Ergebnisse der Messungen.

Die Gültigkeit der Gleichung verlangt Proportionalität zwischen der Masse des abgeschiedenen Antimons und seiner katalytischen Wirkung, eine Forderung, die sich mit der logischerweise zu verlangenden Proportionalität zwischen Oberfläche des Katalysators und seiner Wirkung durch eine durchaus plausible Annahme vereinigen lässt.

In analoger Weise lassen sich einige Versuche von Cohen mit Arsenwasserstoff, von mir mit Selenwasserstoff berechnen, und auch eine grössere Anzahl von Messungen von Foussereau über den Zerfall des Thiosulfats (Schwefel als Autokatalysator) lässt sich, wenn auch erheblich weniger gut, dem benutzten Schema einordnen.

Endlich glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die Ansicht der Herren Stock und Guttmann, die von ihnen gemessene Geschwindigkeit sei die einer Diffusion, nicht einer chemischen Reaktion, zum mindesten verfrüht, wahrscheinlich aber falsch ist.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie.

Von

Max Bodenstein.

Das Arbeitsgebiet der chemischen Kinetik ist heute noch so gut wie ausschliesslich die Bestimmmung der mathematischen Gleichungen, welche die Geschwindigkeit der verschiedenen Reaktionen, den Zusammenhang zwischen Zeit und umgesetzter Menge darstellen in seiner Abhängigkeit von den verschiedensten Faktoren, von Konzentration der reagierenden Stoffe, Konzentration und Art katalytisch wirkender Zusätze, von der Temperatur und einer Reihe derartiger Grössen. Dass hierin nicht das Endziel der Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen liegen kann, ist klar: so reich die Fülle von Ergebnissen der bislang im geschilderten Sinne ausgeführten Arbeiten ist, so überwältigend die Menge der Fragen, die auf dem beschrittenen Wege noch zu beantworten sind, so beschränkt ist auf der andern Seite das Resultat, das so überhaupt erreichbar ist. Denn man gelangt im günstigsten Falle zur Feststellung einer Geschwindigkeitskonstanten und einer Gleichung, die den allmählichen Verlauf einer einzelnen Reaktion regelt, aber die Konstante ist in einem willkürlichen, sogar noch von der Form der jeweiligen Gleichung abhängigen Masse gemessen[1]), und auf der andern Seite fehlt es an einem Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen.

Deswegen muss es als eine Hauptaufgabe der chemischen Kinetik — vorläufig noch der der Zukunft — bezeichnet werden, erstens die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge in absolutem Masse zu messen[2]), und zweitens Beziehungen zu schaffen zwischen der Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen und andern für diese massgebenden Grössen. Beide Forderungen würden erreicht sein, wenn es gelänge, die Reaktionsgeschwindigkeit auszudrücken in ihrer Abhängigkeit von der „treibenden Kraft“ des jeweiligen Vorganges und dem „chemischen Widerstande“, der sich dabei geltend macht, und da nun alle chemischen

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 231.

[2]) Vgl. z. B. Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie 3. Aufl., S. 620.

Vorgänge, die zu einem praktisch wahrnehmbaren Gleichgewichtszustande führen, diesen aperiodisch erreichen — ohne je über ihn hinauszuschiessen —, so ist zu schliessen, dass die gesuchte Beziehung eine Form haben muss, wie das Ohmsche Gesetz:

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Treibende Kraft}}{\text{Widerstand}}.$$

Gelingt es daher, die treibende Kraft und den zugehörigen Widerstand in absolutem Masse zu bestimmen, so erhält man damit ein absolutes Mass für die Geschwindigkeit, und wenn die Bestimmungen für die verschiedenen chemischen Vorgänge durchgeführt sind, die gesuchte Beziehung zwischen ihrer Geschwindigkeit und den übrigen für sie massgebenden Grössen.

So einfach nun prinzipiell diese Angelegenheit liegt, so ausserordentlich schwierig dürfte sich ihre praktische Durcharbeitung gestalten. Für die treibende Kraft ein Mass zu finden, ist allerdings wahrscheinlich nicht sehr schwierig: wir wissen, dass eine chemische Reaktion nur in dem Falle stattfindet, wenn sie mit Abnahme der freien Energie der verschwindenden Stoffe verbunden ist. Diese ist nun gegeben durch:

$$RT.\ln\frac{c_a^{\nu_1}.c_b^{\nu_2}\dots}{c_{a_1}^{\nu_1'}\,c_{b_1}^{\nu_2'}\dots} - RT\ln K^{1}).$$

Ist diese Differenz positiv (d. h. sind die durch den Vorgang verschwindenden Stoffe in grösserer, die entstehenden in kleinerer Konzentration vorhanden als dem Gleichgewicht entspricht), so findet der Vorgang statt, ist sie Null, so geschieht nichts, ist sie negativ, so tritt der entgegengesetzte Vorgang ein. Für das Ausbleiben einer Reaktion und für die Richtung ihres eventuellen Eintretens ist demnach die obige Differenz massgebend — oder wenn wir c_a, $c_b \dots$ und c_{a_1}, $c_{b_1} \dots = 1$ setzen und von der Einheit der Konzentration der verschwindenden und der entstehenden Stoffe ausgehen, einfach die Grösse:

$$-RT.\ln K.$$

Die freie Energie, oder vielmehr eine ihr proportionalen Intensitätsgrösse, ist demnach ein Mass für die treibende Kraft der chemischen Vorgänge, und die einzige etwa noch zu diskutierende Frage wäre die, ob die Form $-RT\ln K$ oder irgend eine abgeleitete die zweckmässigste in der Praxis sein wird.

Unendlich viel schwieriger ist die Festsetzung eines passenden Masses für den Widerstand, weil dieser sich aus den verschiedenartigsten Faktoren zusammensetzt, die uns wenigstens zum Teil noch quantitativ

[1]) Bedeutung der Buchstaben siehe bei Nernst, Theoret Chemie Seite 595.

vollständig unzugänglich sind. Das findet denn auch darin seinen Ausdruck, dass Reaktionen mit ungeheurer Abnahme der freien Energie oft praktisch unendlich langsam verlaufen, während andere, bei denen ein nachweisbar anderer Energieinhalt zwischen Ausgangs- und Endprodukten kaum vorhanden ist, so schnell verlaufen, dass ein nicht im Gleichgewicht befindliches Gemenge der beiden überhaupt kaum herstellbar[1]) ist, das lässt denn aber auch die Hoffnung, jemals ein Mass für diesen Widerstand aufzufinden und damit eine absolute Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten ausführen zu können, ziemlich gering erscheinen.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in einer Tatsache, die sich, je weiter die mathematische Behandlung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten fortschreitet, in umso weiterm Umfange herauszustellen scheint: es verlaufen die wenigsten Vorgänge so, wie sie uns die chemische Gleichung formuliert, und wie wir auf Grund der Annahme von Guldberg-Waage und van 't Hoff aus ihr ableiten müssen: Reaktionen, an denen sich drei und mehr Molekeln beteiligen, verlaufen nach einer zweiten oder noch niedrigern Ordnung, gebrochene Exponenten treten in den Geschwindigkeitsgleichungen auf, kurz der durch die chemische Bruttogleichung gegebene Vorgang ist in den allerseltensten Fällen derjenige, welcher massgebend ist für die Gesamtgeschwindigkeit, er spielt sich vielmehr in einer Anzahl von Stufen ab, deren eine die gemessene Geschwindigkeit bestimmt. Nun gibt aber eine Messung der freien Energie natürlich nur die freie Energie für den Gesamtvorgang, nicht für den massgeblichen Teilprozess, und es wird für alle diese Fälle vorläufig ganz unmöglich Geschwindigkeit und treibende Kraft in Beziehung zu setzen. Dass schliesslich das Vorhandensein der unzähligen katalytischen Beeinflussungen der Reaktionsgeschwindigkeit, einschliesslich der bekannten Wirkung der sogenannten „indifferenten" Lösungsmittel[2]) die Auffindung der gesuchten Beziehungen nicht eben erleichtern wird, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Man wird sich deswegen, um irgendwie experimentell der Frage näher zu treten, zunächst auf eng begrenzte Gruppen solcher Reaktionen beschränken müssen, die einmal eine Messung sowohl der Geschwindigkeit wie der Gleichgewichtskonstanten gestatten, und bei denen anderseits die Geschwindigkeit, unbeeinflusst durch Katalysatoren den Annahmen von Guldberg und Waage gehorcht, auf denen der ganze Zusammenhang von Geschwindigkeit und Gleichgewicht aufgebaut ist.

[1]) Etwa $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ einerseits, die Umwandlung optisch isomerer Stickstoffverbindungen anderseits. [2]) Menschutkin, Diese Zeitschr. **1**, 610 (1887); 6, 41 (1890); **34**, 157 (1900) und andere.

dass die Geschwindigkeit proportional ist dem Produkt der Konzentrationen der reagierenden Stoffe, in den aus den Molekelzahlen sich ergebenden Potenzen. Die erste Bedingung (keine Katalysatoren) würde alle Reaktionen in Lösungen ausscheiden — doch ist hier sicherlich zu hoffen, dass bei gleichem Lösungsmittel gleiche Beeinflussung durch dasselbe stattfindet, und später auch solche Fälle heranzuziehen sein werden. Aber prinzipiell sind jedenfalls Gasreaktionen geeigneter, so wenig ihre sonstigen Eigenschaften eine solche Wahl glücklich erscheinen lassen. Es scheint aber, dass es eine Gruppe von Gasreaktionen gibt, die den obigen Bedingungen genügen: die Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff, und bei diesen findet sich nun weiterhin ein beachtenswerter Parallelismus zwischen Geschwindigkeit und freier Energie vor, der eine genaue experimentelle Bestimmung der einschlägigen Grössen für die Beantwortung der obigen Frage nicht ganz aussichtslos erscheinen lässt.

Dieser Parallelismus findet in folgender Tabelle Ausdruck, welche die vorhandenen allerdings meist qualitativen Beobachtungen enthält:

Tabelle 1.

	Messbare Geschwindigkeit:	Dissoziiert:
HJ	ca. 300° — 500° [1]	20% bei 400° [1]
HBr	bei 200° [2]	?
HCl	bei Zimmertemperatur sehr langsam [3]	deutlich dissoziiert bei 1700° [4]
HF	noch bei — 184° unter Feuererscheinung reagierend [5]	weniger als Wasser dissoziiert, da *F* das H_2O zersetzt [6].

Auch Cyanwasserstoff wird sich möglicherweise in diese Reihe — an erster Stelle — einordnen lassen, wenn auch die vorhandenen Angaben über Bildung und Zerfall [7] sehr unsicher sind.

Dazu kommt, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung der Halogenwasserstoffe ohne die bei Gasreaktionen so häufig auftretenden Störungen durchführbar sein sollte. Beim Jodwasserstoff waren ohne irgend ungewöhnliche Vorsichtsmassregeln diese Messungen erfolgreich gewesen, und ein Analogieschluss auf die Bildung von Chlor und Bromwasserstoff besitzt

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897); **29**, 295 (1899).
[2]) Kastle und Beatty, Amer. Chem. Journal **20**, 159.
[3]) Lühn, Dissertation Heidelberg 1892.
[4]) Viktor Meyer und Langer, Pyrochemische Untersuchungen 1885, 67.
[5]) Moissan und Dewar, Comptes Rendus **125**, 505 (1897).
[6]) Moissan-Zettel, Fluor, Seite 129.
[7]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **18**, 380.

demnach wenigstens eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Die Bestimmung der Dissoziationsverhältnisse hatte beim Jodwasserstoff ebenfalls keine Schwierigkeiten bereitet, da die Gebiete mässiger Reaktionsgeschwindigkeit und mittlerer Dissoziationsgrade in dem Temperaturintervall von 300—500° zusammenfallen. So günstige Verhältnisse lassen sich allerdings bei Chlor- und Bromwasserstoff nicht erwarten: messbare Dissoziation kann erst in Temperaturen stattfinden, wo die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross ist, und wo deswegen die einfache beim Jodwasserstoff verwandte Versuchsanordnung zur Ermittlung des Zersetzungsgrades nicht mehr anwendbar ist. Aber für beide Verbindungen lassen sich — wie weiter unten eingehender gezeigt werden soll — die Dissoziationskonstanten bei Zimmertemperatur aus leicht ausführbaren elektromotorischen Messungen ableiten und mittels anderweit bekannter Grössen mit hinreichender Sicherheit auf höhere Temperaturen umrechnen.

Eine Ermittlung der Geschwindigkeiten sowohl wie der Gleichgewichte bei der Bildung von Brom- und Chlorwasserstoff erscheint demnach durchaus möglich, und ich beschloss daher, dieselbe in Angriff zu nehmen, um wenigstens Material beizubringen zu der Frage nach dem Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht, nach der Beziehung zwischen Geschwindigkeit, freier Energie und chemischem Widerstand. Die im folgenden mitzuteilenden Ergebnisse bilden nur die allerersten Anfänge dieses Materials, aus denen irgend welche Schlüsse noch nicht zu ziehen sind; nur der Umstand, dass eine weitere Förderung der Untersuchung grösstenteils aus äussern Gründen noch sehr lange Zeit in Anspruch nehmen wird, veranlassen mich, die inzwischen erreichten Resultate trotz ihrer Unvollständigkeit jetzt schon zu publizieren.

Von den vier Aufgaben, der Messung der Dissoziationskonstanten und der Reaktionsgeschwindigkeiten für Chlor- sowohl wie für Bromwasserstoff, ist nun die eine bereits erledigt durch eine Arbeit von Dolezalek, der die Dampfdrucke des Chlorwasserstoffs über hochkonzentrierter Salzsäure und die elektromotorischen Kräfte von Chlor-Wasserstoffketten gemessen hat. Die von ihm mitgeteilten Daten genügen zur Berechnung der Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffs. Analoge Messungen hat dann für den Bromwasserstoff Herr Geiger auf meine Veranlassung ausgeführt — über diese beiden Messungsreihen soll in der anschliessenden Abhandlung berichtet werden.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit hat für Bromwasserstoff Herr Dr. Reichenbach[1]) unternommen, allerdings ohne durch seine

[1]) Dissertation Leipzig 1903.

Versuchsreihen eine definitive Erledigung des Problems erzielt zu haben. Immerhin geht aus seiner Arbeit unzweideutig hervor, dass Brom und Wasserstoff mit gut zu messender und vor allem reproduzierbarer Geschwindigkeit sich vereinigen, und dass die in seinen Messungen noch vorhandenen mässigen Störungen sich zweifellos bei weitern Versuchen werden beseitigen lassen.

Die benutzte Versuchsanordnung war eine Übertragung derjenigen, die ich für Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff[1]) benutzt habe, mit den Modifikationen, die sich aus dem flüssigen Zustande und der leichten Flüchtigkeit des Broms ergeben. Wasserstoff wurde aus Aluminiumamalgam und Wasser entwickelt und trat unter konstantem Druck — indem ein Überschuss durch eine vorgelegte Quecksilbersäule entwich — in eine lange, mit Brom gefüllte Glasschlange, die sich in einem sorgfältig regulierten Thermostaten befand. Hier sättigte er sich mit dem Bromdampf, und das Gasgemisch trat nun in ein System von „Kugeln" aus Jenenser Glas, die durch kapillare Stiele miteinander verbunden waren. Das System war so angeordnet, dass es vollständig in einem zweiten wärmern Thermostaten sich befand, aus dem nur die Zu- und Ableitrohre und die eine Hälfte der umgebogenen Kapillaren herausragte. Diese Teile wurden durch Asbestdeckel geschützt, und es gelang so, die einzelnen Kugeln voneinander abzuschmelzen, ohne dass an irgend einer Stelle des gesamten Systems eine Kondensation von Brom eintrat. Man erhielt so eine grosse Anzahl mit einem gleichmässigen Gemenge von Brom und Wasserstoff gefüllte Röhren, die in der üblichen Weise während geeigneter Zeiten auf Temperaturen zwischen 228° und 328° erhitzt wurden. Durch plötzliche Abkühlung wurde dann die Reaktion sistiert, der Inhalt der Kugeln in Jodkaliumlösung aufgenommen und mit Thiosulfat auf Brom und mit Baryt auf Bromwasserstoff titriert. Aus den Bedingungen von Temperatur und Druck beim Füllen, sowie durch Titration einiger unerhitzter Kugeln mit Thiosulfat liessen sich die Anfangskonzentrationen von Wasserstoff und Brom ermitteln, die Endmessungen geben zwei unabhängige, einander kontrollierende Bestimmungen über den Grad der Umsetzung, endlich wurden alle absoluten Mengen durch Ermittlung des Inhalts der Kugeln auf Konzentrationen umgerechnet, und damit waren alle zur Berechnung der Geschwindigkeit nötigen Daten gegeben.

Es zeigte sich dabei zunächst, dass, wie zu erwarten gewesen, bei

---

[1]) Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Leipzig 1899; Diese Zeitschr. 29, 295. 315 und 429 (1899).

den verwendeten Temperaturen die Reaktion praktisch nicht umkehrbar ist — analog gefüllte Bromwasserstoffkugeln ergeben keine Zersetzung. Die Vereinigung der Gase vollzog sich innerhalb jeder Füllung nach einer Gleichung der zweiten Ordnung; so wurde beispielsweise bei 251·4° folgende Reihe erhalten:

Tabelle 2.

	$a = 0{\cdot}5502$	$b = 0{\cdot}2906$.	
t	x_{Thio}	x_{Baryt}	k
360	0·0524	0·0510	0·00106
720	0·0855	0·0841	0·00096
1080	0·1154	0·1469	0·00097
1440	0·1442	0·1377	0·00102
1800	0·1682	0·1697	0·00107
2520	0·1963	0·1966	0·00105
3600	0·2295	0·2266	0·00109
3780	0·2373	0·2373	0·00115
4320	0·2447	0·2427	0·00112
4800	0·2532	0·2520	0·00115
		Mittel	0·00106

a ist die Anfangskonzentration des Wasserstoffs, b die des Broms, t die Zeit in Minuten, x die umgesetzte Menge aus der Abnahme der Thiosulfat-, bzw. der Zunahme des Baryttiters berechnet. Als Einheit der Konzentration dient die „Normalkonzentration“ (0°, 760 mm), d. h. die Konzentrationen sind in Molen pro 22·42 Liter ausgedrückt. Die Konstante ist berechnet nach der Gleichung der zweiten Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x)(b-x); \qquad k = \frac{1}{(a-b).t} \cdot \ln \cdot \frac{b(a-x)}{a.(b-x)},$$

und ist tatsächlich in befriedigendem Masse konstant.

Aber diese „Konstante“ müsste auch von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein, und das war nur teilweise der Fall. Die verschiedenen bei 251·4° angestellten Versuchsreihen ergeben nämlich folgende Mittelwerte für k:

Tabelle 3.

	a	b	k
I.	0·2599	0·5523	0·00054
II.	0·3220	0·5098	0·00059
III.	0·5502	0·2906	0·00106
IV.	0·1608	0·2201	0·00099

Aus dieser folgt, dass die k bei gleicher Bromkonzentration und wechselndem Wasserstoffgehalt sich nicht merklich ändert, dass sie aber

fällt mit steigenden Brommengen (I. und II. gegen III. und IV.). Daher erschien das Brom verdächtig und wurde einer weitern Reinigung unterworfen, mit dem Erfolg, dass die k-Werte nun durchgehends etwas kleiner wurden, aber auch unverkennbar einander näher rückten:

Tabelle 4.

	a	b	k
I.	0·3090	0·5108	0·00048
II.	0·1715	0·2707	0·00062

während die Konstanz innerhalb der einzelnen Reihen durchaus befriedigend blieb.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist natürlich die gewöhnliche. k steigt von 0·0001 bei 227° auf 0·18 bei 327°; aber auch hier zeigten sich unverkennbare Unregelmässigkeiten; kurz die Messungen von Reichenbach geben ein ungefähres Mass für die Geschwindigkeit, mit der Brom und Wasserstoff sich vereinigen, und lassen sicher erwarten, dass bei nochmaliger Bearbeitung des Problems zuverlässige Ergebnisse zu erhalten sein werden.

Es wurde nun auch versucht, eine etwaige Dissoziation des Bromwasserstoffs bei höhern Temperaturen zu messen. Dabei war es wegen der grossen Reaktionsgeschwindigkeit nötig, die Gase so schnell als irgend möglich von hohen auf niedrige Temperaturen zu bringen, damit sie nicht während des Durchlaufens der mittlern Wärmegrade Zeit finden, die diesen entsprechenden Gleichgewichtszustände zu erreichen.

Die hierzu verwendete Anordnung war folgende: Bromwasserstoffgas strich in langsamem Strome durch eine im Bleithermostaten auf 650—750° erhitzte Schlange aus schwerschmelzbarem Glas. Unmittelbar über der Bleioberfläche mündete in das Austrittsrohr ein zweites, durch welches Stickstoff eingeblasen werden konnte, und diese beiden Rohre waren mit einer Kühlwasserschlange umgeben. Das aus dem heissen Teil des Apparates austretende Gas wird daher sehr plötzlich mit kaltem Stickstoff gemengt und von diesem durch ein gekühltes Rohr weggeführt, und dadurch jedenfalls der denkbar plötzlichsten Abkühlung unterworfen. Aus dem so erhaltenen Gasstrome wurde der Bromwasserstoff und etwaiges freies Brom durch eine Jodkaliumlösung absorbiert und nach Beendigung des Versuches titriert.

Das Ergebnis der Messungen war das, dass auf die Weise eine Zersetzung des Bromwasserstoffs von 0·3—0·9% gefunden wurde, dass also qualitativ eine Dissoziation zu bemerken ist, deren exakte Messung

aber wegen ihrer Kleinheit bei den vorhandenen Versuchsschwierigkeiten unmöglich ist.

Demnach ist von dem oben aufgestellten Programm vorläufig nur ein sehr kleiner Teil erledigt: die Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Jodwasserstoffs habe ich vor einiger Zeit ausgeführt, die des Bromwasserstoffs und Chlorwasserstoffs sind aus elektromotorischen Messungen abgeleitet worden, wovon die folgende Abhandlung berichten soll; die Geschwindigkeiten sind vorläufig nur für Jodwasserstoff sicher gemessen worden, ihre exakte Feststellung für die beiden andern Gase steht noch aus und soll bei nächster Gelegenheit in Angriff genommen werden[1]).

[1]) Anm. bei der Korrektur: Sie ist inzwischen von Herrn Lind in Angriff genommen worden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Die Dissoziation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff.

Von

Max Bodenstein und **Arthur Geiger.**

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Versuchen von Reichenbach geht hervor, dass es unmöglich ist, die Dissoziation des Bromwasserstoffs und noch mehr sicherlich des Chlorwasserstoffs nach der Methode zu messen, die beim Jodwasserstoff so leicht zu exakten Resultaten geführt hatte: Erhitzung des Gases auf die Versuchstemperatur und plötzliche Abkühlung, um den in der Hitze herrschenden Zustand zu fixieren. Die Reaktionen gehen hier so schnell vor sich, dass auch in der kürzesten, durch besondere Hilfsmittel von Reichenbach erreichten Abkühlungszeit die Gase die den verschiedenen Mitteltemperaturen entsprechenden Gleichgewichtszustände erreichen, dass also die praktisch erzielbare plötzlichste Abkühlung nicht genügt, um den in der Hitze herrschenden Dissoziationsgrad zu fassen.

Natürlich versagt auch das sonst so äusserst bequeme Mittel zur Ermittlung der Dissoziation, die Bestimmung der Dampfdichte im vorliegenden Falle, wo der Zerfall ohne Änderung des Volumens oder der Dichte vor sich geht, vollkommen, und wir mussten deswegen indirekte Methoden benutzen, um die fragliche Grösse zu ermitteln.

Diese bieten sich in den Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft geeigneter Ketten und dem chemischen Gleichgewicht der diesen zugrunde liegenden chemischen Reaktionen[1]). Beide sind, wenn es sich etwa um die elektromotorische Kraft einer Chlor-Wasserstoffkette handelt, miteinander verknüpft durch die Beziehung:

$$\pi = \frac{RT}{2F}\left(\ln \frac{C_{H_2} \cdot C_{Cl_2}}{C_{HCl}^2} - \ln \frac{c_{H_2} \cdot c_{Cl_2}}{c_{HCl}^2}\right),$$

wo π die elektromotorische Kraft der Kette, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die elektrochemische Einheit 96540 Coulomb

---

[1]) Knüpffer, Diese Zeitschr. **26,** 255 (1898). — Luther, Diese Zeitschr. 26, 317 (1898). — Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) 659.

bedeuten, während die C die Konzentrationen[1]) der als Indizes beigefügten Stoffe darstellen, wie sie während des Versuchs herrschen, und c die entsprechenden Grössen für den Gleichgewichtszustand. Der Bruch:

$$\frac{c_{H_2} \cdot c_{Cl_2}}{c^2_{HCl}}$$

ist demnach die chemische Gleichgewichtskonstante K, und zu ihrer Ermittlung genügt deshalb die Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette: $Cl_2 \mid HClaq \mid H_2$,

bei welcher die vorhandenen Konzentrationen von Cl_2, HCl und H_2 bekannt sind.

Statt der Konzentrationen kann man — solange sich die Messungen auf eine Temperatur beschränken — natürlich die ihnen proportionalen Partialdrucke einführen, die sich ebenso leicht wie die Werte von π ermitteln lassen, und man kann daher ohne Schwierigkeit die Grösse K bei Zimmertemperatur bestimmen und sie dann mit Hilfe der anderweit bekannten Wärmetönungen und spezifischen Wärmen auf höhere Temperaturen umrechnen.

Für Chlorwasserstoff sind nun alle für diese Rechnungen nötigen Daten schon vor längerer Zeit für einen etwas andern Zweck von Dolezalek[2]) gemessen worden. Er hat die elektromotorischen Kräfte zahlreicher Chlor-Wasserstoffketten und die Dampfdrucke von Chlorwasserstoff über der verwendeten 4·98 bis 12·25-normalen Salzsäure ermittelt. Die Partialdrucke des Chlors, sowohl wie des Wasserstoffs sind gleich dem Barometerstand vermindert um den Druck des den beiden Gasen sich beimischenden Chlorwasserstoffs und Wasserdampfs. Nun sind allerdings weder diese, noch die Barometerablesungen in seiner Abhandlung mitgeteilt; aber es genügt, bei der geringen Empfindlichkeit von K gegen mässige Änderungen der Dampfdrucke für den Barometerstand einen mittlern Wert einzusetzen und die kleine Wasserdampftension über der starken Salzsäure zu schätzen. Natürlich ist dann $p_{H_2} = p_{Cl_2}$, und die Formel zur Berechnung von K nimmt die Gestalt an:

$$-\ln K = \frac{2\pi F}{RT} - \ln \frac{C_{H_2} \cdot C_{Cl_2}}{C^2_{HCl}},$$

oder für die von Dolezalek verwendete Temperatur 30°:

[1]) Es braucht nicht betont zu werden, dass es sich um die Konzentrationen der in der beigefügten Form vorhandenen Stoffe handelt, nicht um die von $H^{\cdot} + Cl'$ von Cl_2' und dergl.

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898).

$$-\log K = \frac{\pi}{0{\cdot}0300} - \log \frac{p^2_{H_2}}{p^2_{HCl}}.$$

Nach dieser Gleichung geben sämtliche von Dolezalek durchgeführten Messungen folgende Tabelle.

Tabelle 1.

p_{HCl}	$p_{H_2} = p_{Cl_2}$	π	$\log K$
0·24 mm	750 mm	1·190 V	— 32·58
0·69	750	1·147	— 32·25
134	621	1·005	— 32·26
189	566	0·999	— 32·36
313	442	0·981	— 32·41
337	415	0·974	— 32·33
		Mittel	— 32·37

Dieser Wert gilt für 30°; K ergibt sich daraus zu etwa 42.10^{-34}, d. h. bei Zimmertemperatur sind etwa $6{\cdot}6.10^{-15}$ % des Chlorwasserstoffs in seine Elemente zerfallen. Die Umrechnung von log K auf höhere Temperaturen wollen wir weiter unten, gemeinsam mit der entsprechenden Rechnung für Bromwasserstoff ausführen.

Für dies letztere Gas wurden nun die ganz analogen Messungen ausgeführt, wie von Dolezalek für Chlorwasserstoff, und zwar im ganzen nach der von ihm benutzten Methode.

Was zunächst die Dampfdrucke anlangt, so mussten nicht nur die von HBr, sondern auch die von Br_2 gemessen werden, da dieses nicht wie Chlor als Gas angewendet werden konnte. Das bedingte aber keine merkliche Veränderung der Versuchsanordnung von Dolezalek, die wir deswegen einfach kopieren konnten: Es wurde ein gewisses Quantum Knallgas in einem mit Chlorkalzium versehenen wägbaren Voltameter entwickelt, dessen Wägung vor und nach dem Versuch das Gewicht des entwichenen trockenen Knallgases ergab. Dieses belud sich, indem es durch eine Waschflasche und ein sehr langes Schlangenrohr mit der zu untersuchenden Lösung hindurchstrich mit dem Dampfe der letztern und gab diesen dann in einer Vorlage wieder ab, in welcher nach Beendigung des Versuchs die mitgeführten Mengen von Wasser, Bromwasserstoff und Brom bestimmt werden konnten. Reduziert man nun alle Gewichte auf Mole, durch Division mit den Molekulargewichten, das für Knallgas natürlich als der Formel $\frac{2H_2 + O_2}{3}$, als 12·01 in Rechnung zu setzen ist, so ergibt sich das in die Vorlage tretende Gas zusammengesetzt, dem Volumen nach, aus:

$$M_{\frac{(2H_2+O_2)}{3}} + m_{HBr} + m_{Br_2} + m_{H_2O}.$$

Sein Gesamtdruck ist gleich dem Barometerstand vermehrt um die Wassersäulen der Vorlage $P = b + h$, und der Partialdruck der einzelnen Substanzen beträgt dann:

$$p_{HBr} = \frac{m_{HBr} \cdot P}{M + m_{HBr} + m_{Br_2} + m_{H_2O}} \text{ usw.}$$

Ein Paar Versuche, die wir mit einem der von Dolezalek benutzten Anordnung fast ohne Änderung nachgebildeten Apparat mit Salzsäure anstellten, bestätigten uns zunächst die leichte Ausführbarkeit des Verfahrens. Die Bromwasserstoffsäure, die wir dann in Angriff nahmen, stellten wir her durch Erhitzen eines mit Bromdampf beladenen Wasserstoffstromes in einem schwer schmelzbaren Glasrohr und Absorption des gebildeten Gases, das von kleinen Mengen freien Broms durch feuchten roten Phosphor befreit wurde, in stark gekühltem Wasser[1]). Die resultierende Säure enthielt bis 0·96 g *HBr* in 1 ccm.

Diese Bromwasserstofflösung wurde mit und ohne Zusatz von Brom in die im Thermostaten bei 30° befindliche Waschflasche und Schlange gefüllt und nach dem oben angedeuteten Prinzip der Dampfdrucke ihre Bestandteile gemessen. Die Vorlage, ein Liebigscher Kaliapparat, enthielt dabei eine gemessene Menge $^1/_2$- oder $^1/_5$-normaler Natronlauge und war durch ein Chlorkalziumrohr gegen Wasserverlust geschützt. Ihre Gewichtszunahme ergab die Summe der übergeführten Bestandteile; das Brom wurde ermittelt nach Neutralisation der vorgelegten Lauge durch die gleiche Menge Salzsäure durch Zusatz von Jodkalium und Titration mit Thiosulfat. Nachher wurde mit Baryt und Phenolphthaleïn der Bromwasserstoff titriert. Die Menge des übergeführten Wassers ist auf diese Weise nur als Differenz zwischen dem Gesamtgewicht der übergeführten Stoffe und der Summe von Brom und Bromwasserstoff zu erhalten, ein Umstand, der seine Bestimmung äusserst ungenau machte. Das ist aber ein geringer Schaden, denn der Wasserdampfdruck kommt nur als kleine Korrektur für den in der Kette herrschenden Partialdruck des Wasserstoffs in Betracht, und recht erhebliche Unsicherheiten dieser Grösse haben schon keinen merklichen Einfluss mehr auf das Gesamtresultat. Dagegen liessen sich Brom und Bromwasserstoff sehr genau titrieren, so dass die aus den Titrationen abgeleiteten Partialdrucke reichlich genau genug sind zur Ermittlung von *K*.

Natürlich überzeugten wir uns durch Variation der Gasstromge-

[1]) Merz und Holzmann, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 867.

schwindigkeit, dass diese keinen Einfluss auf die Überführung ausübte, dass mithin das Knallgas auch bei den schnellsten angewandten Strömen mit den flüchtigen Bestandteilen der Lösungen sich sättigt.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit einer etwa sechsfach normalen Bromwasserstoffsäure, die indes einen bemerkenswerten Unterschied gegen die gleichkonzentrierte Salzsäure aufwies; diese hat nach Dolezaleks Messungen etwa 0·5 mm Dampfdruck, unsere Säure zeigt einen kaum messbaren, in der Grössenordnung vom Tausendstel Millimeter. Die Frage, ob dieser Unterschied auf eine geringere Löslichkeit des undissoziierten *HCl* im Wasser zurückzuführen ist, oder auf seine infolge geringerer Dissoziation in $H' + Cl'$ grössere Konzentration ist nicht sicher zu entscheiden, aber die letztere Alternative ist zweifellos wahrscheinlicher. Die Löslichkeit von undissoziiertem *HBr* müsste um das Hundertfache grösser sein als die von *HCl*, um den Unterschied der Dampfdrucke zu ergeben — eine ziemlich unwahrscheinliche Annahme. Dagegen besitzt starke Bromwasserstoffsäure eine merklich grössere spezifische Leitfähigkeit als Chlorwasserstoffsäure gleicher Konzentration (341 gegen 331 bei $v = 2$[1]), was bei der nahezu gleichen Beweglichkeit von Cl' und Br' deutlich für eine stärkere Dissoziation der *HBr* spricht. Immerhin mag nebenher auch eine grössere Löslichkeit des *HBr* vorhanden sein — und schliesslich sind alle diese Überlegungen nicht allzu bindend, weil in diesen höchst konzentrierten Lösungen ja sehr wohl allerlei spezifische Einflüsse sich bemerkbar machen können.

Mit stärkern Bromwasserstoffsäuren aber gelangten wir zu brauchbaren Ergebnissen, welche die folgende Tabelle umfasst. Diese enthält unter *HBr* und *Br* die analytischen Konzentrationen von Bromwasserstoff und Brom, in g | ccm (die Gesamtkonzentrationen, ohne Rücksicht auf die Form, in welcher die betreffenden Stoffe vorhanden sind), und unter p_{HBr} und p_{Br_2} die gemessenen Partialdrucke.

Tabelle 2.

	HBr	*Br*	p_{HBr}	p_{Br_2}
I.	0·9291	—	14·2	—
	„	—	14·1	—
	„	0·00374	13·2	0·333
	„	„	13·6	0·328
	„	0·00891	12·2	0·771
	„	„	12·8	0·780
II.	0·8250	—	2·26	—

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^1, 722.

	HBr	*Br*	p_{HBr}	p_{Br_2}
II.	0·8250	—	2·32	—
	„	0·00366	2·26	0·265
	„	„	2·24	0·254
	„	0·00833	2·27	0·646
	„	„	2·28	0·642
III.	0·7849	—	1·19	—
	„	0·00447	1·20	0·285
	„	„	1·27	0·308
	„	0·01332	1·16	0·953
	„	„	1·22	1·018

Die Genauigkeit der p-Werte ist keine glänzende; aber sie ist mehr als ausreichend für die spätern Rechnungen. Im einzelnen fällt bei ihrem Vergleich auf, dass nur für die stärkste Säure der Bromwasserstoffdampfdruck durch Bromzusatz fällt, während er bei den übrigen praktisch ungeändert bleibt. Bei der relativ geringen Konzentration der Bromzusätze ist das letztere Verhalten dasjenige, das eher zu erwarten war. Der Dampfdruck des Broms ist innerhalb jeder Bromwasserstoffkonzentration der analytischen Konzentration proportional; das Verhältnis $pBr_2 \mid Br$ ist 88 und 87 für die Säure I, 71 und 77 für die Säure II, und 66 und 66 für die Säure III. Das ist bei den geringen Bromkonzentrationen verständlich; die Tatsache aber, dass dies Verhältnis steigt mit steigender Säurekonzentration, ist einigermassen überraschend und offenbar nur auf ein Aufhören der gewöhnlichen Gesetzmässigkeiten in diesen hohen Konzentrationsgebieten zurückzuführen.

Einen Anschluss unserer Zahlen an die Messungen von N. Richter-Rjewshaja[1]) zu suchen, erscheint mit Rücksicht auf die weit auseinander liegenden beiderseitigen Konzentrationsgebiete nicht aussichtsvoll.

Die elektromotorischen Messungen wurden nach der Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument und dem Kadmiumelement als Normale ausgeführt. Die Kette Brom in *HBr* | Wasserstoff in *HBr* wurde in einem Gefäss zusammengestellt, das dem von Dolezalek benutzten ganz ähnlich war. Nur geschah die Trennung des Wasserstoffschenkels von der bromhaltigen Säure durch einen nicht gefetteten Hahn, der die Konvektion und Diffusion des Broms zur Wasserstoffelektrode hintanhielt, ohne die elektrischen Messungen zu stören. Die Hahnhülle war unten geschlossen und oben stark ver-

[1]) Über den Partialdruck von Brom in Bromwasserstofflösung: Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **35**, 441.

längert, so dass ein Eindringen von Wasser aus dem Thermostat (30°), in welchem das Gefäss stand, vollkommen vermieden wurde.

Die Bromelektrode war ein blankes Platinblech, dessen Stromzuführung durch einen den einen Schenkel des Gefässes verschliessenden Stopfen geschmolzen war. Sie taucht der Reihe nach in die mit wenig Brom versetzten Säuren I, II und III, und bot der Messung keine Schwierigkeiten, da sie sich schnell und reproduzierbar einstellte, und den einmal erreichten Wert beibehielt, weil ein Verlust von Brom oder Bromwasserstoff durch den Schliff und den Hahn des Apparats vermieden wurden.

Heikler erwies sich die Wasserstoffelektrode, ein analog angeordnetes platiniertes Platinblech. Die Schwierigkeiten bestanden hier vor allem darin, dass eine hinreichende Sättigung mit Wasserstoff, wenigstens bei der konzentriertesten Säure, kaum zu erzielen war, ohne dass das durchstreichende Gas eine Verarmung der Säure hervorgerufen hätte. Bei Säure III musste 1, bei II 4, und bei I 15 Stunden lang Wasserstoff durch den Apparat gehen, ehe Konstanz der elektromotorischen Kraft eintrat. Allerdings passierte der Wasserstoff zunächst eine mit der Versuchssäure gefüllte und im Thermostaten befindliche Spiralwaschflasche, und danach eine an das Elektrodengefäss angeschmolzene kleinere Waschflasche der gleichen Füllung; trotzdem nahm er aus der fast zwölffach-normalen Säure I etwas Bromwasserstoff durch ein an den Stopfen angeschmolzenes Wasserventil mit, so dass deren Druck von anfangs 13 mm, schliesslich auf 11 mm fiel. Aber die Unsicherheit, die durch diese, auf den ersten Blick recht erheblich scheinende Änderung in die Rechnung gebracht wird, ist in praxi minimal — sie ergibt für log K eine Änderung um $^1/_2$ %, eine völlig irrelevante Grösse.

Bei den etwas verdünntern Säuren II und III treten diese Schwierigkeiten nicht ein; dafür geriet hier die Dosierung des Broms an der Bromelektrode etwas zu hoch, ausserhalb des Gebiets der auf ihre Partialdrucke des Broms durchgemessenen Konzentrationen. Dieser Schaden ist noch geringer: eine lineare Extrapolation ergab mit mehr als hinreichender Sicherheit die zugehörigen Bromdrucke[1]).

Die Ermittlung von K aus den beiden Messungsreihen erfolgte nun analog der oben durchgeführten Rechnung nach:

---

[1]) Um den geringen Einfluss kleiner Unsicherheiten der verschiedenen p zu illustrieren, sei erwähnt, dass etwa für die Säure I in Tabelle 3 der Wert $\pi/0{\cdot}0300 = 19{\cdot}93$, der von $\log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}} = 0{\cdot}50$ (für $p_{HBr} = 13$ mm) 0·61 (für $p_{HBr} = 11$ mm) beträgt.

$$-\log K = \frac{\pi}{0{\cdot}0300} - \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}},$$

und wir erhalten somit folgende Zusammenstellung.

Tabelle 3.

	p_{HBr}	p_{Br_2}	p_{H_2}	π	$\log K$	$K.10^{19}$
I.	12·0	0·682	742·5	0·573	— 18·48	3·3
II.	2·25	1·509	753·6	0·625	— 18·49	3·2
III.	1·19	1·448	760·6	0·636	— 18·31	4·9
					Mittel — 18·43	3·8

Der Mittelwert für K beträgt demnach für 30°: 38.10^{-20}, von dem Bromwasserstoff ist etwa 6.10^{-19}, oder 6.10^{-8} % in die Elemente zerfallen, während K für Chlorwasserstoff nach Seite 646 etwa 42.10^{-34} ($6{\cdot}6.10^{-15}$ % Dissoziation) beträgt.

Um nun von diesen für 30° ermittelten Werten in diejenigen Temperaturgebiete zu gelangen, in denen die analogen Grössen für Jodwasserstoff durch direkte Messung bestimmt worden sind, in denen ferner die Geschwindigkeiten der Reaktion $H_2 + J_2 = 2\,HJ$ gemessen, der von $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ wenigstens ungefähr festgestellt ist, und die von $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ voraussichtlich messbar sein wird, ist die Abhängigkeit der K von der Temperatur zu ermitteln.

Dieser Abhängigkeit hat van't Hoff die Form gegeben:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{RT^2},$$

wo q die Wärmetönung der Reaktion $2\,HBr \rightarrow H_2 + Br_2$ bedeutet, wenn $K = \frac{C_{H_2} \cdot C_{Br_2}}{C^2_{HBr}}$ ist. Rechnen wir mit der positiven Wärmetönung Q des umgekehrten Vorgangs (der Bildungswärme von $2\,HBr$), so erhalten wir:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Dies Q ist für Chlorwasserstoff wie für Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur gemessen, die beiden Werte sind[1]):

$$Q_{2\,HCl} = 2 \times 12100 = 24200 \text{ kal.}$$
$$Q_{2\,HBr} = 2 \times 22000 = 44000 \text{ kal.}$$

Aber die Wärmetönungen sind nicht unabhängig von der Temperatur, und deswegen ist obige Gleichung nicht ohne weiteres integrierbar. Indessen sind alle Daten bekannt, welche zur Berechnung

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2¹, Seite 102 und 110.

des Zusammenhangs von Q mit T nötig sind. Dieser letztere ist ausdrückbar durch:

$$Q_T = Q_0 + W_{H_2+Br_2} - W_{2\,HBr},$$

wenn W die Wärmemengen sind, welche $H_2 + Br_2$, bzw. $2\,HBr$ aufnehmen müssen, um von $0°$ auf $T°$ erwärmt zu werden — also die Produkte der spezifischen Wärmen und der Temperaturdifferenz. Nun sind die spezifischen Wärmen gemessen[1]) worden für H_2, Cl_2, HCl, Br_2, dagegen nicht für HBr. Aber diese lässt sich aus $c_p/c_v = 1{\cdot}4$, $c_p - c_v = R = 1{\cdot}99$ berechnen. Wir erhalten so:

$$c_{H_2} = 6{\cdot}8; \quad c_{Cl_2} = 8{\cdot}6; \quad c_{HCl} = 6{\cdot}7;$$
$$c_{Br_2} = 8{\cdot}9; \quad c_{HBr} = 7{\cdot}0.$$

Aber auch diese spezifischen Wärmen sind wieder mit der Temperatur veränderlich, die obigen Werte gelten für:

H_2, Cl_2, HBr: Zimmertemperatur,
Cl_2, Br_2 um $100°$.

Die Veränderlichkeit von c mit T stellt Le Chatelier dar durch die Gleichung: $c_T = 6{\cdot}5 + \alpha T$,
wo α ein für jedes Gas spezifischer Koeffizient und T die absolute Temperatur ist.

Aus obigen Daten erhalten wir:

$c_{H_2} = 6{\cdot}5 + 0{\cdot}001\,T$	$c_{H_2} = 6{\cdot}5 + 0{\cdot}001\,T$
$c_{Cl_2} = 6{\cdot}5 + 0{\cdot}0055\,T$	$c_{Br_2} = 6{\cdot}5 + 0{\cdot}0064\,T$
$c_{2\,HCl} = 2.6{\cdot}5 + 0{\cdot}0025\,T$	$c_{2\,HBr} = 2.6{\cdot}5 + 0{\cdot}0034\,T$
$c_{H_2+Cl_2} - C_{2\,HCl} = 0{\cdot}004\,T$[2]).	$c_{H_2+Br_2} - C_{2\,HBr} = 0{\cdot}004\,T$[2]).

Damit wird die Gleichung für Q_T, sowohl für HCl wie für HBr:

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T 0{\cdot}004\,T.dT = Q_0 + 0{\cdot}002\,T^2.$$

T ist — infolge der Benutzung von Le Chateliers Gleichung — die absolute Temperatur, also Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt. Wir erhalten also die Zahlenwerte:

$$HCl: Q_T = 42820 + 0{\cdot}002\,T^2; \quad HBr: Q_T = 24020 + 0{\cdot}002\,T^2.$$

Wenn wir nun diese Beziehung zwischen Q und T in van't Hoffs Gleichung einsetzen, so resultiert aus dieser:

---

[1]) Das Zahlenmaterial siehe bei Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 204f. und 248f.

[2]) Es ist bei dieser Rechnung ersichtlich gleichgültig, ob mit c_p oder c_v gerechnet wird, da der Unterschied bei dieser Subtraktion herausfällt, weil die Reaktion ohne Volumenänderung stattfindet.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_0 + 0{\cdot}002\, T^2}{RT^2},$$

und deren Integral ist:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{0{\cdot}002\, T}{R} + \text{Konst.},$$

oder nach Einführung von log und der einzelnen Zahlenwerte für Q_0, und nach Ermittlung der Konst. aus den bei $30^0 = 303^0$ absolut gefundenen Werten für log K:

$$\log K_{HCl} = -\frac{9318}{T} + 0{\cdot}000437\, T - 1{\cdot}07$$

$$\log K_{HBr} = -\frac{5244}{T} + 0{\cdot}000437\, T - 1{\cdot}25.$$

Diese Gleichungen gestatten nun, die Dissoziation des Chlor- und Bromwasserstoffs für alle Temperaturen zu berechnen; so folgt aus ihnen beispielsweise:

Tabelle 4.

	$T_{absolut}$	log K	K	% dissoziiert
HCl	1000°	− 9·95	1.10^{-10}	0·002
	2000°	− 4·81	15.10^{-6}	0·8
HBr	1000°	− 6·05	89.10^{-8}	0·18
	2000°	− 3·00	10.10^{-4}	6·0

Auf der andern Seite ergibt sich die Temperatur, wo 10 % der Gase zerfallen sind $\left(K = \frac{0{\cdot}05^2}{0{\cdot}90^2}\right)$ für Chlorwasserstoff zu 3263° abs. — also 3000°, für Bromwasserstoff zu 2311° abs. = 2000°.

Diese Resultate stimmen ganz wohl mit den anderweit bekannten qualitativen Feststellungen[1]) überein. Chlorwasserstoff zeigt nach Viktor Meyer bei 1700° deutlichen Zerfall, dessen Erkennbarkeit allerdings hauptsächlich darauf beruht, dass der frei gewordene Wasserstoff durch das Platinrohr wegdiffundiert und aus dem Gleichgewicht ausscheidet: wir finden bei dieser Temperatur 0·8 % Dissoziation. Für Bromwasserstoff fand Reichenbach bei etwa 700° um 0·3—0·9 % schwankende Werte; sie sind grösser als die von uns berechneten (0·18 %) — aber jede Spur Luft, die etwa dem von Reichenbach verwandten Stickstoff noch beigemengt war, muss durch Verbrennung des Wasserstoffs seine Zahl erhöhen, wie diese ja überhaupt nur als qualitativer Nachweis des Zerfalls gelten soll.

[1]) Vgl. vorige Abhandlung S. 638.

Immerhin mag es gewagt erscheinen, über so weite Temperaturgebiete zu rechnen, wenn auch die Rechnung bei der relativ sichern Kenntnis, die wir von den Wärmetönungen und den spezifischen Wärmen besitzen, nicht gerade als eine Extrapolation zu bezeichnen ist. Eine gewisse Unsicherheit ist denn auch für die hohen Temperaturen zweifellos vorhanden. Benutzt man zum Beispiel die für c_{Cl_2} und c_{Br_2} die bei Ostwald angegebenen Werte 8·58 und 8·88 als für Zimmertemperatur gültig — wozu man nach ihrer Stellung in der dortigen Tabelle leicht geneigt ist — so erhält man natürlich viel grössere Werte für ihre Temperaturkoeffizienten, und damit für den der Wärmetönungen (0·006 statt 0·004), und die Formeln für log K werden dadurch:

$$\log K_{HCl} = -\frac{9545}{T} + 0{\cdot}000655\,T - 0{\cdot}74$$

und:

$$\log K_{HBr} = -\frac{5220}{T} + 0{\cdot}000655\,T - 1{\cdot}19.$$

Hiermit erhält man für HCl bei 1000°: 0·003 % und bei 2000°: 1·6 %, für HBr 0·24 und 11 % Dissoziation, also zumal für die hohen Temperaturen erheblich grössere Werte; aber eine derartige Unsicherheit in den Werten für die spezifischen Wärmen ist das Maximum, das selbst durch Summierung von Fehlern in praxi kaum erreicht werden dürfte, und selbst eine solche Abweichung in den Grundlagen der Rechnung kommt für die Zwecke, für welche diese Untersuchung angestellt wurde, nicht mehr in Betracht; denn bei etwa 300° sollte der Dissoziationsgrad für die beiden Gase festgelegt werden, und für diese Temperatur (327 = 600° absolut) findet man mit den richtigen Gleichungen (Seite 653):

$\log K_{HCl} = -16{\cdot}26$; $K = 55 \cdot 10^{-18}$; $15 \cdot 10^{-7}$ % dissoziiert
$\log K_{HBr} = -9{\cdot}50$; $K = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$; 0·0035 % dissoziiert,

während die letzterwähnten Gleichungen geben:

$\log K_{HCl} = -16{\cdot}52$; $K = 30 \cdot 10^{-18}$; $11 \cdot 10^{-7}$ % dissoziiert
$\log K_{HBr} = -9{\cdot}55$; $K = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$; 0·0034 % dissoziiert.

Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig; bis zu diesen Temperaturen geben die aufgestellten Gleichungen mit völlig hinreichender Sicherheit die gesuchten Werte.

Endlich seien den so für Chlor und Bromwasserstoff ermittelten Grössen noch diejenigen gegenübergestellt, welche durch direkte Messung der Dissoziation von Jodwasserstoff erhalten worden sind[1]); sie

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **29**, 302 (1899).

betragen für 600° absolut:

$$\log K = -1{\cdot}866; \quad K = 1{\cdot}36 \,.\, 10^{-2}; \quad 18{\cdot}9\,\% \text{ dissoziiert.}$$

Die Zahlen schliessen sich ausgezeichnet den obigen an: der log K für *HBr* ist fast das lineare Mittel zwischen denen für *HCl* und *HJ*, ein neuer zahlenmässiger Beleg für die regelmässigen Änderungen der Eigenschaften der Elemente innerhalb der „Triaden".

Natürlich liegt die Versuchung sehr nahe, die nunmehr bekannten Werte für log K von *HJ* und *HBr*, und die von Bodenstein und von Reichenbach ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten in dem in der vorigen Abhandlung angedeuteten Sinne einem Vergleich zu unterziehen. Es muss aber vorläufig hiervon abgesehen werden: der Vergleich kann erst Aussicht auf Erfolg haben, wenn auch die Geschwindigkeit der Bildung von Chlorwasserstoff gemessen sein wird und herangezogen werden kann, und so mag er bis dahin aufgespart bleiben.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Theorie der amphoteren Elektrolyte.

Von

Prof. James Walker[1]).

Während der allerletzten Jahre ist dem Verhalten der amphoteren Elektrolyte besondere Aufmerksamkeit zugewandt worden. Das sind Stoffe, die sich gegen Basen wie Säuren und gegen Säuren wie Basen verhalten. Die eingehendste Untersuchung derartiger Stoffe rührt von Winkelblech[2]) her, welcher nach den gebräuchlichen hydrolytischen Methoden die Dissoziationskonstanten einer Anzahl Amidosäuren, und zwar für ihre Dissoziation sowohl als Säuren wie als Basen bestimmte.

Die Theorie der Dissoziation dieser amphoteren Elektrolyte ist indessen bis jetzt noch nicht vollständig ausgearbeitet worden, wenn auch die fundamentalen Gleichgewichtsbeziehungen schon von Bredig[3]) aufgestellt worden sind. Es ist daher Gegenstand dieser Abhandlung, die Theorie vom Standpunkte des Gesetzes der Massenwirkung und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius zu entwickeln.

Es ist zu diesem Behufe zunächst erforderlich, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für einfache Elektrolyte in der Form abzuleiten, welcher wir später begegnen werden. Wenn eine Säure, etwa Essigsäure, in Wasser gelöst ist, so wird das Gleichgewicht zwischen den in der Lösung vorhandenen Ionen durch zwei Gleichungen ausgedrückt, von denen die eine das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff- und Hydroxylion regelt, die vom Wasser geliefert werden, die andere das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffion und dem Anion der Säure. Drücken wir die aktiven Massen (molekularen Konzentrationen) der verschiedenen in Betracht kommenden Substanzen durch die folgenden Symbole aus:

H'	OH'	X' (Anion)	HX (undissoziierte Säure)
a	b	c	u,

so ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$a.b = K, \quad (1) \qquad ac = k_a u. \quad (2)$$

---

[1]) Übersetzt von W. Böttger.

[2]) Diese Zeitschr. **36**, 546 (1901).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 34 (1899).

K ist das konstante Ionenprodukt für das Wasser, welches die konstante aktive Masse des Wassers einschliesst, und k_a ist die Dissoziationskonstante der Säure. Damit die Lösung elektrisch neutral ist, muss die Konzentration des positiven Ions gleich der Summe der Konzentrationen der negativen Ionen sein, nämlich:

$$a = b + c. \tag{3}$$

Summiert man (1) und (2), und substituiert man a für $(b + c)$, so erhält man:

$$a^2 = K + k_a u. \tag{4}$$

Für Säuren von mittlerer Stärke kann der Wert von a aus Messungen des elektrischen Leitvermögens der Lösungen abgeleitet werden, und es hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse im allgemeinen durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

$$a^2 = k_a u$$

ausgedrückt werden können, in welchem k_a die Dissoziationskonstante der Säure ist. Für alle Substanzen, die direkt elektrisch gemessen werden können, sind die beiden Ausdrücke praktisch identisch; denn K hat bei 25° den Wert $1{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$, während das Produkt $k_a u$ wenigstens den Wert 10^{-11} hat. Insoweit Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommen, kann Ostwalds einfache Formel statt der strengen theoretischen benutzt werden.

Wenn wir daher den Zustand eines amphoteren Stoffes wie Glyzin, Amidoessigsäure, NH_2CH_2COOH, in wässeriger Lösung in Betracht ziehen, so ist es klar, dass dasselbe, falls es sowohl als Säure wie als Base wirkt, Wasserstoff- und Hydroxylionen geben wird, deren relative Konzentrationen durch Gleichung (1) geregelt werden, welche für alle verdünnten wässerigen Lösungen gut stimmt. Weiter muss der saure Anteil den basischen neutralisieren und ein Salz bilden, wenn der Stoff sich gleichzeitig als Säure und als Basis betätigen kann. Und zwar sind zwei Möglichkeiten für die Art der Salzbildung zu unterscheiden. Entweder neutralisieren der saure und der basische Teil einer Molekel sich gegenseitig, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.NH_3 \\ | \\ COO \end{array},$$

oder der saure Teil einer Molekel neutralisiert den basischen Teil einer andern, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} HOOC \\ | \\ H_2N{-}CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.NH_3.O_2C \\ | \qquad\quad | \\ CO_2\,.\,NH_3\,.\,CH_2 \end{array}.$$

Da die erste Annahme einfacher ist als die letztere und mit bekannten Tatsachen über das Molekulargewicht derartiger Stoffe in gelöstem Zustande im Einklang steht, so werden wir dieselbe für die folgenden Überlegungen annehmen.

Da wir nicht imstande sind, durch die hier in Rede stehenden Methoden zwischen den nicht ionisierten isomeren Formen $NH_2.CH_2.COOH$ und $\overline{NH_3.CH_2.COOH}$ zu unterscheiden, und da dieselben nach dem Massenwirkungsgesetz in der Lösung bei konstanter Temperatur immer in unveränderlichen Verhältnissen existieren müssen, so werden wir sie für den gegenwärtigen Zweck als einen und denselben Stoff betrachten: In ähnlicher Weise führt das Massenwirkungsgesetz zu dem Schluss, dass das Verhältnis der hydratisierten Form $HO.NH_3.CH_2COOH$, welche aus den beiden wasserfreien Verbindungen durch Aufnahme von Wasser entsteht, zur Gesamtmenge des nicht dissoziierten Glyzins in der Lösung konstant sein muss[1]). Wir wollen annehmen, dass die Ionen sich von dieser hydratisierten Form ableiten. Wirkt der Stoff als Base, so sind die entstandenen Ionen: OH' und $NH_3.CH_2.COOH$, wirkt er als Säure, so entstehen die Ionen H' und $OH.NH(H_3).CH_2.CO_2'$, oder das entsprechende wasserfreie Ion $NH_2.CH_2.CO_2'$. Die Ionisation des innern Salzes würde natürlich zu denselben positiven und negativen Ionen des Glyzins wie die eben erwähnten führen. In Wirklichkeit müssen nach der Dissoziationstheorie alle diese Ionen zusammen in einer wässerigen Lösung von Glyzin vorhanden sein, und wir wollen nun dazu übergehen, die entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen aufzustellen.

Im allgemeinen wird ein amphoterer Elektrolyt $H.X.OH$ die Ionen H', OH', HX und XOH' bilden; der nichtdissoziierte Teil wird entweder die Zusammensetzung $H.X.OH$ oder die des Anhydrids X haben. Die aktiven Massen der verschiedenen Molekulararten im Gleichgewicht sollen durch die Buchstaben:

H'	OH'	XOH',	XH',	$HXOH$,	X
a,	b,	c	d	e	f

bezeichnet werden.

Für das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen positiven und negativen Ionen haben wir dann paarweise:

$$ab = K, \quad (5) \qquad ac = k_a'e, \quad (6)$$

$$bd = k_b'e \quad (7) \qquad cd = Qf^2. \quad (8)$$

---

[1]) Vgl. Walker, Journ. Chem. Soc. 83, 182. — Diese Zeitschr. 47, 250 (1904).

Hier nehmen wir für den Moment an, dass die Vereinigung der Ionen c und d zur wasserfreien Form X führt, um mit Hilfe der Ionengleichungen zu zeigen, dass e, wie schon aus der Betrachtung der nichtdissoziierten Stoffe allein abgeleitet wurde, f proportional ist.

Durch Multiplikation von (6) und (7) ergibt sich:

$$abcd = k_a' k_b' e^2,$$

resp. mit Berücksichtigung von (5) und (8):

$$KQf^2 = k_a' . k_b' . e^2.$$

Dies bedeutet, dass das Verhältnis von e und f konstant ist; die Grössen k_a', k_b', K und Q sind sämtlich unveränderlich. Dieses Resultat, dass die relativen Mengen der wasserhaltigen und wasserfreien Formen von der Verdünnung unabhängig sind, ist schon von Bredig[1]) auf einem andern Wege abgeleitet worden.

Da wir somit sehen, dass die nichtdissoziierte Verbindung immer e proportional ist, so können wir die Gleichungen (6) und (7) auch in die Form bringen:

$$ac = k_a u, \qquad (6a) \qquad\qquad bd = k_b u, \qquad (7a)$$

in welcher u die aktive Masse des gesamten nichtdissoziierten Stoffes bedeutet. Die Konstanten k_a und k_b sind natürlich von k_a' und k_b' verschieden, und sie stellen die Dissoziationskonstanten dar, wie sie durch Messung der Hydrolyse oder auf ähnliche Weise ermittelt werden.

Aus (7a) und (5) erhalten wir:

$$d = \frac{k_b}{K} ua. \qquad (9)$$

Aus (6a) und (5) entsprechend:

$$c = \frac{k_a}{K} ub. \qquad (10)$$

Nun muss die Summe der Konzentrationen der positiven Ionen gleich der Summe der Konzentrationen der negativen Ionen, d. h.:

$$a + d = b + c$$

sein. Indem wir die Werte von c und d aus (10) und (9) substituieren, erhalten wir:

$$a\left(1 + \frac{k_b}{K} \cdot u\right) = b\left(1 + \frac{k_0}{K} \cdot u\right).$$

Durch Multiplikation beiderseits mit a und mit Hilfe von Gleichung (5) erhalten wir:

$$a^2 = \frac{K + k_a . u}{1 + \frac{k_b}{K} \cdot u}, \qquad (12)$$

[1]) Loc. cit.

oder: $$a = \sqrt{\frac{K + k_a \cdot u}{1 + \frac{k_b}{K} \cdot u}}.$$

Aus Gleichung (5) ergibt sich b in Einheiten von a; der Wert von d folgt aus Gleichung (9), und endlich mit (10) und (5) erhalten wir:

$$c = \frac{k_a \cdot u}{a}.$$

Wird sind nunmehr imstande, die Konzentrationen der verschiedenen Ionen anzugeben, die in der wässerigen Lösung eines amphoteren Elektrolyten vorhanden sind, wenn wir, wie es in vielen Fällen leicht möglich ist, die Konzentration der nichtdissoziierten Verbindung, die Dissoziationskonstanten des als Säure, resp. Base wirkenden Stoffes und die Dissoziationskonstante des Wassers kennen.

Aus der obigen Formel ergibt sich zunächst, dass das elektrische Leitvermögen kein Mass der Azidität oder gar der Ionisation des gelösten Elektrolyts ist, wenn dieselbe in der üblichen Weise in Rechnung gebracht wird. Denn ausser dem Wasserstoffion ist das positive Ion $HX^{\cdot}$ vorhanden, dessen Konzentration diejenige des Wasserstoffions um vieles übertreffen kann, und dessen Beweglichkeit ungefähr nur ein Fünftel von der des Wasserstoffions betragen kann. Das Gesamtleitvermögen setzt sich in Wirklichkeit aus vier Summanden zusammen, deren jeder aus dem Produkt einer Ionenkonzentration in die entsprechende Beweglichkeit besteht. Aus der Gleichung (9) ist zu ersehen, dass die Konzentrationen der beiden positiven Ionen gleich sind, wenn $u = \frac{K}{k_b}$ ist. Ist der ionisierte Anteil dem nicht ionisierten gegenüber klein, dann ist u annähernd gleich l/v, wo v die Anzahl Liter bedeutet, in denen ein Grammmol gelöst ist, und daher werden die Konzentrationen der positiven Ionen einander gleich, wenn v annähernd gleich k_b/K ist. Bei grössern Verdünnungen ist a grösser als d, bei weniger starken Verdünnungen ist d grösser als a.

Um ganz klar zu erkennen, wie erheblich sich ein amphoterer Elektrolyt von einem einfachen Elektrolyt, gleichgültig ob Säure, Base oder Salz, hinsichtlich der Stromleitung unterscheidet, wollen wir den Fall betrachten, für welchen $k_a = k_b$ ist, d. h. in welchem der Stoff sich in gleichem Masse als Säure und als Base betätigt. Aus Gleichung (11) ergibt sich: $a = b$, und da nach Gleichung (5) das Produkt $a\,b$ für alle verdünnten Lösungen konstant ist, so folgt, dass die Konzentration des Wasserstoff- und Hydroxylions gleich der Konzentration

dieser Ionen in reinem Wasser ist, d. h., dass die Substanz bei allen Konzentrationen absolut neutral reagiert. Ihre Lösungen verhalten sich daher in dieser Beziehung wie die eines neutralen Salzes; sie unterscheiden sich aber von diesen in dem Einfluss der Verdünnung auf das molekulare Leitvermögen. Aus den Gleichungen (9) und (10) ergibt sich nämlich, dass $c = d$, und dass $c + d$ proportional u ist, da a hier konstant ist. Der ionisierte Anteil ist somit ein konstanter Bruchteil der gesamten gelösten Stoffmenge, unabhängig von der Konzentration, und demgemäss ist das molekulare Leitvermögen unabhängig von der Verdünnung. Vergleicht man verschiedene Stoffe dieses Typus miteinander, so sieht man, dass der ionisierte Anteil sich direkt wie k ändert. Hätte beispielsweise eine Substanz bei 25° $k_a = k_b = 1{\cdot}2.10^{-7}$, d. h. wären die Säure- und Basenkonstanten um mehr als hundertmal so klein wie die der Essigsäure oder des Ammoniaks, so würde der aus Gleichung (9) abgeleitete Wert $1.1\,u$ sein, oder der Stoff würde bei allen Verdünnungen zu 52 % in Ionen zerfallen und daher ein guter Elektrolyt sein.

Wenn wir im allgemeinen den Ausdruck $a^2 = \dfrac{K + k_a u}{1 + \dfrac{k_b}{K} u}$, der für einen amphoteren Elektrolyt abgeleitet wurde, mit dem für eine einfache Säure mit derselben Säurekonstante gültigen Ausdruck: $a^2 = K + k_a u$ vergleichen, so erkennen wir, dass der erstere gleich ist dem Quotienten aus $1 + \dfrac{k_b}{K} u$ in den letztern. Wird $k_b = 0$, d. h. hat der Elektrolyt keine basischen Eigenschaften, so wird der Divisor $= 1$, und man erhält den Ausdruck für eine einfache Säure. Haben $\dfrac{k_b}{K}$ und u endliche Werte, so kann der Elektrolyt, wie man leicht einsieht, nicht streng dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen. Wenn jedoch entweder $\dfrac{k_b}{K}$ oder u sehr klein ist, so wird das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz annähernd erfüllt; denn dann werden die Werte von a nach den Gleichungen für einfache und amphotere Elektrolyte nahezu gleich, und der Ausdruck $d = \dfrac{k_b}{K} u a$ für die Konzentration des andern positiven Ions verschwindet nahezu. Je kleiner die basische Dissoziationskonstante dann ist, und je grösser das Volumen, umsomehr befolgt der amphotere Elektrolyt das für einfache Säuren und Basen charakteristische Verdünnungsgesetz.

Von den amphoteren Stoffen, die Winkelblech[1]) gemessen hat,

[1]) Loc. cit

zeigen alle ein Verhältnis $\frac{k_b}{K}$ von wenigstens 100. Damit der Ausdruck $\frac{k_b}{K} \cdot u$ im Vergleich zur Einheit klein wird, muss die Konzentration der nicht dissoziierten Substanz (welche für die untersuchten Stoffe annähernd der Gesamtkonzentration gleich ist) von der Grössenordnung 10^{-4}, resp. v von der Ordnung 10000 sein. Lösungen schwacher Elektrolyte von dieser Verdünnung sind praktisch oberhalb der Grenze unserer Mittel zur Messung des elektrischen Leitvermögens, so dass wir schliessen dürfen, dass die von Winkelblech untersuchten Elektrolyte bei den gebräuchlichen Verdünnungen keine Dissoziationskonstante geben können, wenn die Leitfähigkeitswerte auf die übliche Weise behandelt werden. Dieser Schluss ist in Übereinstimmung mit Winkelblechs elektrischen Messungen, aus welchen er sich in fünf Fällen bemühte, eine Dissoziationskonstante zu berechnen. Die Werte, die er bei verschiedenen Verdünnungen erhielt, variierten für jeden Stoff um 20 bis 50 %.

Um den Einfluss des Obwaltens selbst von schwach basischen Eigenschaften bei einer amphoteren Säure darzulegen, habe ich die Konzentrationen der positiven Ionen $H^{\cdot}$ und $HX^{\cdot}$ für solche Substanzen berechnet, welche bei 25° die Säurekonstante $k_a = 10^{-5}$ und die Basenkonstante $k_b = 1{\cdot}2 \,.\, 10^{-14}$, $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-13}$, $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-12}$ und $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-11}$ resp. und die korrespondierenden Verhältnisse $\frac{k_b}{K} = 1$, 10, 100 und 1000 besitzen. Grösstenteils wurde die Berechnung durch Annäherung gemacht, indem in erster Linie angenommen wurde, dass die Gesamtkonzentration gleich der Konzentration des nicht ionisierten Stoffes ist. Gewöhnlich genügte der zweite Näherungswert, bei welchem für u der bei der ersten Berechnung erhaltene Wert angenommen wurde. Handelt es sich um die Berechnung von vielen Verdünnungen, so kann durch die Benutzung einer graphischen Methode eine Ersparnis an Zeit erzielt werden.

In der folgenden Tabelle sind alle Werte von a und d mit 10^5 multipliziert. Zum Vergleich sind die Werte für eine einfache Säure, bei welcher $\frac{k_b}{K} = 0$, beigefügt worden.

$k_a = 10^{-5}$.

	$k_b/K = 0$		$k_b/K = 1$		$k_b/K = 10$		$k_b/K = 100$		$k_b/K = 1000$	
v	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d
1	316	0	224	223	95·3	943	31·5	3050	9·99	9091
10	100	0	95	8·5	70·5	69·5	30·1	291	9·94	904
100	31·2	0	31	0·3	29·7	2·9	22·1	21·0	9·49	86
1000	9·5	0	9·5	0·0	9·4	0·1	9·06	0·8	6·79	6

Die Werte fallen für eine gegebene Verdünnung mit steigendem k_b, und zwar um so rascher, je kleiner die Verdünnung ist. Man wird bemerken, dass d sich mit der Verdünnung viel rascher verändert als a, welches für grosse Werte von k_b nahezu unabhängig von der Verdünnung wird. Die grösste Beachtung verdient jedoch der Umstand, dass die Azidität der amphoteren Substanz bei kleinen Verdünnungen stark vermindert ist, indem sie zum Beispiel für $\frac{k_b}{K} = 1000$ und bei $r = 10$ nur ein Zehntel des Wertes einer einfachen Säure mit derselben Konstante beträgt, obgleich der Wert für die Säurekonstante noch etwa eine Million mal so gross ist wie der Wert der Basenkonstante. Obgleich die Konzentration des hauptsächlich leitenden Ions von Säuren somit stark vermindert ist, kann die Verminderung durch die verhältnismässig hohen Konzentrationen des weniger beweglichen Ions $HX^{\cdot}$, welche bei denselben niedrigen Verdünnungen auftreten, mehr als kompensiert werden.

Mit Bezug auf die negativen Ionen OH' und XOH' wird man aus Gleichung (5) ersehen, dass in den oben betrachteten Fällen b der Wert 10^{-10} nicht überschreitet und daher gegenüber den andern Ionen vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich daher, dass die Konzentration des andern negativen Ions c gleich ist der Summe der Konzentrationen der positiven Ionen, nämlich gleich $c + d$.

Bei allen Berechnungen, die bisher an das Leitvermögen der Lösungen von amphoteren Elektrolyten angeknüpft worden sind, ist man von der Annahme ausgegangen, dass dieselbe Behandlungsweise anwendbar sei, die für einfache Elektrolyte gilt. Dies trifft, wie wir sehen, nicht entfernt zu, und wir wollen jetzt zusehen, was für Resultate amphotere Elektrolyte mit den obigen Konstanten ergeben würden, falls man ihre Leitvermögen in dieser irrtümlichen Weise behandelte. Dies tritt vielleicht am klarsten hervor, wenn wir berechnen, welche Werte die Ostwaldsche „Dissoziationskonstante" bei verschiedenen Verdünnungen annehmen würde, wenn sie auf die gewöhnliche Weise aus dem Leitvermögen abgeleitet werden. Das molekulare Leitvermögen μ_∞ der Ionen $H^{\cdot}$, XOH' bei unendlicher Verdünnung kann bei 25° zu 350—370 angenommen werden, bezogen auf reziproke Siemenseinheiten. Das molekulare Leitvermögen der Ionen $HX^{\cdot}$, XOH' würde unter denselben Bedingungen 60–70 betragen. Aus jeder Konzentration des Ions $HX^{\cdot}$ können wir somit eine Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions ableiten, die gleiches Leitvermögen besitzen, indem wir d durch eine je nach der Natur der Substanz zwischen 5 und 6 liegende Zahl divi-

dieren. Fügen wir diesen Quotienten zu dem wirklichen Werte von a, so erhalten wir einen solchen Wert von a, welcher als der Wert von a bei der einfachen Berechnung der Verdünnungskonstante angenommen wird. Die folgende Tabelle enthält die Werte der scheinbaren Konstante k_0 des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für die oben betrachteten Elektrolyte, wenn dieselbe auf die übliche Weise aus den Werten $\alpha = a + d/5$ und $\alpha = a + d/6$ berechnet wird. In allen Fällen ist die Konstante mit 10^5 multipliziert worden.

$k_0 . 10^5$, berechnet mit $\alpha = a + d/5$ und $\alpha = a + d/6$.

v	$k_b/K = 0$		$k_b/K = 1$		$k_b/K = 10$	
	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$
10	1·0	1·0	0·944	0·938	0·718	0·679
100	1·0	1·0	0·992	0·991	0·947	0·940
1000	1·0	1·0	0·993	0·993	0·991	0·988

v	$k_b/K = 100$		$k_b/K = 1000$	
	$a+d/5$	$a+d/6$	$a+d/5$	$a+d/6$
10	0·780	0·622	3·30	2·62
100	0·710	0·672	0·73	0·58
1000	0·936	0·930	0·69	0·65

Man ersieht, dass für $k_b/K = 1$ eine ziemlich gute Konstante k_0 erhalten werden kann, indem sich die Werte für die grössern Verdünnungen innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler dem wahren Werte von k_a nähern. Dagegen sind die Werte von k_0 für $k_b/K = 10$ nicht mehr auch nur annähernd konstant; sie nehmen schnell mit der Verdünnung zu und erreichen bei $v = 1000$ einen Wert, welcher sich dem wirklichen Werte nähert. Für $k_b/K = 100$ bemerken wir in dem gebräuchlichen Verdünnungsbereich ein Fallen des Wertes von k_0 auf einen Minimalwert; dies ist für $\alpha = a + d/5$ direkt sichtbar und tritt für $\alpha = a + d/6$ zwischen $v = 10$ und $v = 100$ auf. In diesem Falle ist k_0 bei $v = 1000$ um etwa 7 % niedriger als der wirkliche Wert von k_a. Endlich bei $k_b/K = 1000$ überschreitet der Wert von k_0 bei $v = 10$ erheblich den wahren Wert und fällt sehr stark mit der Verdünnung, um bei hohen Verdünnungen einen Minimumwert zu erreichen, welcher im allgemeinen innerhalb des untersuchten Gebiets liegt. k_0 weicht bei $v = 1000$ um 30—35 % von dem wahren Werte ab.

Für andere Werte von k_a als die bei den obigen Berechnungen benutzten ist die Änderung in dem Werte von k_0 mit der Verdünnung ähnlich, da, wie man aus der Formel auf Seite 86 ersieht, die relativen Werte von α für zwei Elektrolyte mit demselben k_b sich nicht

stark mit der Verdünnung ändern, indem sie bei allen Verdünnungen annähernd den Quadratwurzeln der Säurekonstanten proportional sind, solange u nicht merklich von l/v differiert.

Wenden wir uns nun den experimentellen Daten zu, so sehen wir, dass Ostwald für *o*-Amidobenzoesäure: $1—2\,NH_2.C_6H_4.COOH$ k_0-Werte fand, welche mit zunehmender Verdünnung stetig zunehmen[1]). Durch Winkelblech[2]) wurde dieses Ergebnis späterhin bestätigt. In der folgenden Tabelle sind ihre Resultate zusammengestellt.

v	k (*Ostwald*)	k (*Winkelblech*)
64	$0{\cdot}66.10^{-5}$	$0{\cdot}65.10^{-5}$
128	$0{\cdot}74$ „	$0{\cdot}74$ „
250	$0{\cdot}84$ „	$0{\cdot}84$ „
512	$0{\cdot}92$ „	$0{\cdot}91$ „
1224	$0{\cdot}96$ „	$0{\cdot}97$ „

Ostwald führte die Zunahme der Werte der Konstanten, einem Vorschlage von Wislicenus folgend, auf die mögliche Bildung von Doppelmolekeln nach dem Schema auf Seite 83 zurück. Durch den Zerfall der Doppelmolekeln bei wachsenden Verdünnungen in einfache ionisierbare, würde sich eine stärkere Zunahme der Ionisation ergeben, als sie dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz entspricht. Diese Annahme ist jedoch unnötig, da die obigen theoretischen Betrachtungen ausreichen, um diese Tatsachen zu erklären.

Das Anwachsen des Wertes von k_0 in dem untersuchten Verdünnungsbereich ist offenbar von derselben Grössenordnung, wie die für $k_b/K = 100$ berechnete Zunahme. Wir sollten daher erwarten, durch hydrolytische Versuche mit dem Hydrochlorat der Amidosäure einen Wert für k_b/K zu erhalten, welcher jenem Werte nahe kommt. Winkelblech fand durch die Bestimmung der Katalyse des Methylazetats k_b/K in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Theorie zu 112. Er bestimmte dasselbe Verhältnis auch aus dem Leitvermögen von Lösungen des Hydrochlorids und fand den abweichenden Wert 164. Dieselbe Abweichung wurde bei den meisten andern Substanzen, die er untersuchte, beobachtet. Wenn wir aber in Betracht ziehen, dass durch die katalytische Methode die Konzentration nur eines Ions gemessen wird, nämlich die des Wasserstoffions, während die Leitfähigkeit durch ein kompliziertes Gleichgewicht unter wenigstens fünf Arten von Ionen bestimmt wird, so erkennen wir, dass erstere geeignet ist, das genauere Resultat zu ergeben. Diese Ansicht wird durch Winkelblechs eigene

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 261 (1889).

[2]) Loc. cit. Seite 564.

Daten bestätigt. Bei den wenigen Stoffen, für welche die katalytische und Leitfähigkeitsmethode Übereinstimmung ergeben, ist festgestellt worden, dass die letztere übereinstimmende Werte für das Verhältnis bei allen Verdünnungen liefert. In den Fällen, in denen anderseits die beiden Methoden nicht dasselbe Resultat ergeben, weichen auch die aus den Leitvermögen bei verschiedenen Verdünnungen abgeleiteten Werte des Verhältnisses weit voneinander ab. Es wird deshalb angenommen, dass die katalytische Methode brauchbarer ist als die andere. Im allgemeinen gilt, dass die Abweichung für einbasische amphotere Säuren gross ist, wenn die Säurekonstante gross ist.

Sind das Verhältnis k_b/K, der Wert von k_a und die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen bekannt, so kann das molekulare Leitvermögen berechnet werden und damit die scheinbare Ostwaldsche Verdünnungskonstante k_0. Nehmen wir aus der obigen Tabelle $0{\cdot}96.10^{-5}$ als Wert für k_0 bei $v = 1000$ an, so erhalten wir $1{\cdot}02.10^{-5}$ als Näherungswert von k_a, da die Tabelle auf Seite 90 erkennen lässt, dass k_a um 6—7 % grösser ist als k_0. In betreff der Ionenbeweglichkeiten wollen wir Winkelblechs Wert von $\mu_\infty = 357$ für die Summe der Beweglichkeiten des Wasserstoffions und des Anions annehmen. Nicht so sicher bekannt ist die Summe der Beweglichkeiten des Kations und des Anions. Die von Winkelblech in diesem Falle und in ähnlichen angenommenen Beweglichkeiten für das Kation sind nach meiner Meinung erheblich überschätzt. Für die Amidobenzoesäure gibt er nicht die direkten Daten an, mit deren Hilfe er die Beweglichkeit der Kationen schätzte; aber vermutlich wurden die Werte auf dieselbe Weise erhalten, welche für andere Substanzen benutzt wurde, nämlich durch Messung des Leitvermögens des Hydrochlorids in Gegenwart eines Überschusses der Base[1]). Wegen der sehr bedeutenden Hydrolyse dieser Stoffe in wässeriger Lösung müssen die bei den untersuchten Verdünnungen erhaltenen Werte für μ etwas zu hoch sein, und infolgedessen ist die Beweglichkeit des Kations zu hoch geschätzt. Um systematisch vorzugehen, habe ich zu den von Winkelblech gefundenen Werten für die Anionen der Amidobenzoesäuren sechs Einheiten hinzugefügt und den so resultierenden Wert für die Beweglichkeiten der Kationen bei den folgenden Berechnungen angenommen. Der auf diese Weise geschätzte Wert für μ_∞ ist ungefähr 7 % niedriger als der, welcher sich bei Annahme von Winkelblechs Beweglichkeit für das Kation ergibt. Für die *o*-Säure haben wir $\mu_\infty = 32 + 38 = 70$.

[1]) Vgl. Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 294 (1894).

Rechnet man mit diesen Konstanten, so erhalten wir die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen:

o-Amidobenzoesäure, 1:2-$NH_2.C_6H_4.COOH$.

$k_b/K = 112. k_a = 1{\cdot}02.10^{-5}$, μ_∞ H', $XOH' = 357$, μ_∞ HX', $XOH' = 70$.

v	a	d	μ ber.	μ beob.	k_0 ber.	k_0 (*O.*)	k_0 (*W.*)
64	$23{\cdot}9.10^{-5}$	$40{\cdot}1.10^{-5}$	7·26	7·21	6·6	6·6	6·5
128	20·3	17·0	10·8	10·8	7·4	7·4	7·4
256	16·3	6·7	16·1	16·2	8·3	8·4	8·4
512	12·3	2·5	23·3	23·6	8·9	9·1	9·2
1024	9·0	0·88	33·5	33·7	9·5	9·7	9·6

Die „beobachteten" Werte des molekularen Leitvermögens μ sind die Mittelwerte aus den übereinstimmenden Reihen von Ostwald und Winkelblech. Wie man bemerkt, ist die Übereinstimmung zwischen diesen und den berechneten Werten sehr nahe. Zum Vergleich sind die aus den berechneten und beobachteten Werten von μ abgeleiteten „Verdünnungskonstanten" beigefügt worden.

Das Leitvermögen von Lösungen der *p*-Amidobenzoesäure ist von denselben Autoren gemessen worden, und Winkelblech bestimmte nach der katalytischen Methode das Verhältnis k_b/K zu 120. Mit diesem Werte ergibt sich ein Wert von k_a, welcher um fast 10 % höher ist als der Wert von k_0 bei $v = 1000$. Nehmen wir für die letztern das Mittel der Zahlen von Ostwald und Winkelblech, nämlich $11{\cdot}1.10^{-5}$ an, so gibt sich k_a zu $1{\cdot}21.10^{-5}$.

p-Amidobenzoesäure, 1:4-$NH_2.C_6H_4.COOH$.

$k_b/K = 210$; $k_a = 1{\cdot}21.10^{-5}$; μ_∞ H', $XOH' = 356$; μ_∞ OX', $XOH' = 68$.

v	a	d	μ ber.	μ (*O.*)	μ (*W.*)	k_0 ber.	k_0(*O.*)	k_0(*W.*)
32	$22{\cdot}3.10^{-5}$	$138{\cdot}7.10^{-5}$	5·55	—	5·43	7·7	—	7·4
64	20·9	64·4	7·55	7·53	7·49	7·2	7·2	7·1
128	18·7	28·7	11·00	10·86	11·12	7·7	7·5	7·9
256	15·8	12·0	16·47	16·34	16·84	8·8	8·7	9·1
512	12·5	4·64	24·37	24·24	26·29	9·8	9·8	10·6
1024	9·4	1·70	35·40	35·01	36·86	10·7	10·5	11·7

Die nach der Theorie berechneten Werte von μ stimmen sehr gut mit den von Ostwald gefundenen Werten überein, etwas weniger gut mit den Zahlen von Winkelblech. Das interessanteste Ergebnis hinsichtlich der Konstante k_0 ist, dass bei den berechneten und beobachteten Werten der Verdünnung 1000 ein Minimum entspricht.

Die experimentellen Daten für die *m*-Amidobenzoesäure sind nicht so befriedigend wie für die soeben erwähnten isomeren Säuren. Die von Ostwald und Winkelblech für das Leitvermögen gefundenen

Werte weichen stark voneinander ab. Da bei den daran geknüpften Berechnungen die Konstanten von Winkelblech benutzt werden, so können für den Vergleich der Leitfähigkeitsdaten nur seine Zahlen benutzt werden. Nach der hydrolytischen Methode wurde für k_b/K in runden Zahlen der Wert 1100 gefunden. Daraus ergibt sich eine Vergrösserung von k_0 bei der Verdünnung 1000 um über 30 %, um zu einem angenäherten Wert von k_a zu kommen, welcher sich in diesem Falle zu $1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ ergibt.

m-Amidobenzoesäure, $1:3\ NH_2.C_6H_4.COOH$.

$k_b/K = 1100$; $k_a = 1{\cdot}4.10^{-5}$; $\mu_\infty\ H^{\cdot}, XOH' = 355$; $\mu_\infty\ HX^{\cdot}, XOH' = 66$.

v	a	d	μ (ber.)	μ (*W.*)	k_0 (ber.).	k_0 (*O.*)
64	$10{\cdot}9.10^{-5}$	$163{\cdot}0.10^{-5}$	9·36	9·36	11·1	11·2
128	10·6	79·2	11·51	11·72	8·5	8·8
256	9·99	36·2	15·20	16·04	7·5	8·4
512	9·07	16·5	22·06	23·04	8·0	9·1
1024	7·73	6·88	32·77	35·24	9·2	10·7

Wie man bemerkt, ist die Übereinstimmung hier keineswegs so gut wie in den vorhergehenden Beispielen. Dies hängt wahrscheinlich mit der Erscheinung zusammen, dass die *m*-Säure sich in Berührung mit den Platinelektroden rasch oxydiert und rasch eine dunkelbraune Färbung annimmt. Der Einfluss der Oxydation würde in den verdünnten Lösungen sehr hervortreten. Trotz dieses Mangels genügender Übereinstimmung ist der Verlauf der Konstanten doch ähnlich; sowohl die berechnete, wie die von Winkelblech angegebene Reihe hat bei der Verdünnung $v = 256$ ein Minimum.

Mit diesen Beispielen sind die von Winkelblech angegebenen Daten, bei denen ein exakter Vergleich von Theorie und Experiment möglich ist, erschöpft. Dieselben umfassen einen Bereich für k_b/K von 110—1100, und in jedem Falle wird den Besonderheiten der „Konstanten" von der Theorie entsprochen. Gegenwärtig werden einige andere Stoffe, auf die die Theorie anwendbar ist, untersucht, und ich beabsichtige, in einer spätern Abhandlung die dabei erhaltenen Resultate mitzuteilen.

Über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen.

Von

Edward W. Morley[1]).

Als ich im Jahre 1890 die Dichte des Wasserstoffs zu bestimmen versuchte, erschien es wünschenswert, den Dampfdruck vom Quecksilber bei den gebräuchlichen Temperaturen zu kennen. Es existierten zwei Reihen von Messungen bei diesen Temperaturen und vier Ableitungen der erwünschten Werte aus Beobachtungen bei höhern Temperaturen nach Extrapolationsformeln.

Die erste dieser Ableitungen rührt von Regnault[2]) her und wurde im Jahre 1862 veröffentlicht. Eine zweite und eine dritte wurden von Hagen[3]) und Hertz[4]) 1882 veröffentlicht; Ramsay und Young[5]) publizierten eine vierte im Jahre 1886.

Regnault hat ferner einige Beobachtungen bei Temperaturen unterhalb 100° gemacht, die zusammen mit den oben erwähnten veröffentlicht wurden. Wie es scheint, haben sie nur dazu gedient, den geschätzten Wert für den Dampfdruck bei 0° zu stützen. Schliesslich hat van der Plaats[6]) im Jahre 1886 direkte Bestimmungen des Dampfdrucks bei 0° und bei der Temperatur seines Laboratoriums veröffentlicht.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von jenen Autoren gefundenen Werte des Dampfdrucks vom Quecksilber bei den entsprechenden Temperaturen.

Temp.	*Regnault* mm	*Hagen* mm	*Hertz* mm	*Ramsay* u. *Young* mm	*van der Plaats*
0°	0·0200	0·015	0·00019	—	0·0047 mm
10°	0·0268	0·018	0·0005	—	0·008
20°	0·0372	0·021	0·0013	—	—
30°	0·0530	0·026	0·0029	—	—
40°	0·0767	0·033	0·0063	0·008	—
50°	0·1120	0·042	0·013	0·015	—

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Relation des Experiences **2**, 506 (1862). [3]) Wied. Ann. **16**, 618 (1882).

[4]) Wied. Ann. **17**, 197 (1882). [5]) Chem. Soc. Journ. **49**, 376 (1886).

[6]) Recueil des Traveaux Chimiques des Pays-Bas **5**, 149 (1886).

Diese Ergebnisse lassen, wie es scheint, die ganze Angelegenheit unentschieden, denn die Werte für 0° schwanken z. B. in dem Verhältnis 1 : 25 : 75 und 100.

Die Sachlage ändert sich aber, wenn wir die einzelnen Versuchsreihen kritisch betrachten. Die Werte von Regnault sollen vorerst einmal ausser Betracht gelassen werden. Dieser Autor nimmt an, dass der Wert bei 0° sich von der Wahrheit um eine vernachlässigbare Grösse unterscheidet; doch wird heute eine grössere Genauigkeit gefordert. Die Werte für die andern Temperaturen als 0° ergeben sich mit Hilfe einer Interpolationsformel, welche aus den Messungen bei 0°, 128°, 256°, 384° und 512° abgeleitet ist. Indessen hatte Regnault bei den Messungen bei hohen Temperaturen viele Schwierigkeiten, und die Bestimmungen waren verhältnismässig nicht zahlreich und stimmten nicht gut überein. Selbst wenn die Form der Funktion, welche die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck darstellt, bekannt wäre, würden die Beobachtungen von Regnault im Falle des Quecksilbers nicht Formelkonstanten ergeben, die den gegenwärtigen Anforderungen genügten; und er benutzte sogar nur eine empirische Interpolationsformel. Wie bewunderungswürdig seine Arbeit auch ist, wir haben es aber hier mit Grössen zu tun, welche kleiner sind, als die Genauigkeit der Bestimmung, welche er für solche Messungen forderte.

Auch die Beobachtungen von Hagen können ausser Betracht gelassen werden. Er bestimmte den Höhenunterschied zwischen den beiden Armen eines evakuierten Heberbarometers, von denen der eine Schenkel mit einem Gefäss in Verbindung stand, das auf einer Temperatur erhalten wurde, bei welcher der Dampfdruck des Quecksilbers vernachlässigt werden kann. Er machte zahlreiche Messungen in der Nähe von 0°, 50°, 100°, 150° und 200°. Unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate erhielt er die den obigen Temperaturen entsprechenden Dampfdrucke, und aus diesen Normalwerten leitete er eine Interpolationsformel ab. Die Bestimmungen bei den beiden höhern Temperaturen waren bekanntermassen weniger genau wegen der raschen Verdampfung von Quecksilber an der Oberfläche. Jedenfalls ergab aber die Untersuchung, dass die von Regnault unterhalb 100° angegebenen Werte viel zu hoch sind. Indessen können auch die Werte von Hagen nicht anerkannt werden, wenn aus keinem anderen Grunde, so deshalb, weil seine Interpolationsformel mit dem bekannten Verhalten gesättigter Dämpfe zu wenig verträglich ist. Die prozentische Zunahme des Dampfdrucks für eine Temperaturerhöhung von 10° nimmt mit steigender Temperatur ab; Hagens Tabelle hingegen zeigt eine

Zunahme, nämlich eine 46% zwischen 90 und 100° und zwischen 0 und 10° nur um solche von 17%.

Die Versuche von Hertz sind mit Sorgfalt ausgeführt, und das zugrunde gelegte Prinzip ist einwandfrei. Wenn eine Flüssigkeit in ein Gas verdampft, dessen Druck grösser ist, wie der des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit, so ist der in der Nähe der Oberfläche von der Flüssigkeit befindliche Dampf sehr nahe gesättigt. Wird bei gegebener Temperatur die Flüssigkeit in den beiden Armen des Differentialmanometers, welches in dem einen Arm nur den gesättigten Dampf der Flüssigkeit und in dem andern etwas Gas enthält, auf die gleiche Höhe gebracht, so ergibt eine Messung des Gasdruckes den Druck des gesättigten Dampfes. Die Unsicherheit der Messung betrug 0·02 mm. Die Interpolationsformel wurde aus Messungen zwischen 89 bis 206° abgeleitet. Es würde schwierig sein, seine Resultate zu verbessern, solange die sehr kleinen Werte, welche der Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen hat, nicht von einer ziemlich grossen Extrapolation abhängen — und zwar von einer Extrapolation aus Werten, deren Fehler einige Male so gross sind wie die gesuchten Grössen —, sondern von der direkten Beobachtung.

Die Messungen von Ramsay und Young sind für die Temperaturen oberhalb 100° ebenfalls sehr befriedigend. Das Verhältnis der gleichen Dampfdrucken entsprechenden absoluten Temperaturen ändert sich so regelmässig, dass es mit erheblicher Annäherung für alle Temperaturen bekannt ist, wenn es für einige Temperaturen bestimmt worden ist. Aus diesem Verhältnis und den wohl bekannten Dampfdrucken von Wasser leiteten sie den Dampfdruck des Quecksilbers für die Temperaturen 135 und 520° ab. Unterhalb 135° konnte die Methode nicht benutzt werden, da die entsprechenden Dampfdrucke des Wassers nicht genau bekannt sind. Aus diesem Grunde leiteten sie aus den Werten für 160, 220 und 280° eine Extrapolationsformel ab, mit deren Hilfe sie die Dampfdrucke bis zu Temperaturen von 40° berechneten.

Wir haben somit Bestimmungen von Hertz über das Intervall von 0—100°, und von Ramsay und Young haben wir Bestimmungen in dem Gebiet von 40—100°. Zwischen 50 und 100° beträgt der Unterschied zwischen entsprechenden Werten nur 6·5%. Die mittlere Abweichung zwischen den Werten derselben Experimentatoren zwischen 120 und 220° beträgt 8%, so dass die Übereinstimmung zwischen 50 und 100° befriedigend ist. Bei 40° beträgt der Unterschied 27%.

Die Beobachtungen von van der Plaats, die bei den gewünschten Temperaturen gemacht wurden, waren zahlreich und sorgfältig. Aber

seine Resultate für 0 und 10° sind 25-, bzw. 16-mal so gross wie diejenigen von Hertz. Er liess ein bekanntes Volumen eines indifferenten Gases in der Weise durch Quecksilber treten, dass es mit Quecksilberdampf gesättigt wurde, und darauf durch ein Gefäss, in welchem das Quecksilber absorbiert und dann gewogen wurde. Man kann sich nicht leicht eine Ursache ausdenken, welche in der Richtung wirken würde, dass die auf diese Weise erhaltenen Werte zu hoch ausfallen. Indessen es war doch möglich, sie zu erhalten. Hertz konnte den Dampfdruck des Quecksilbers unterhalb 50° nicht wahrnehmen; wenn aber van der Plaats recht hätte, so wäre der Dampfdruck bei 30° leicht zu entdecken und bei den Versuchen von Hertz zu beobachten gewesen.

Ich habe zwei Reihen von Beobachtungen über den Dampfdruck des Quecksilbers gemacht, die eine vor der Veröffentlichung der Ver- Versuche van der Plaats, und die andere neuerdings. Ein bekanntes Volumen eines trocknen indifferenten Gases wurde durch eine gewogene Menge Quecksilber in der Weise geschickt, dass es sich mit dem Dampf sättigte. Wurde das Volumen des Gases auf die Temperatur des Quecksilbers reduziert, so ergab es das Volumen des gesättigten Dampfes; der Gewichtsverlust des Quecksilbers ergab das Gewicht jenes Volumens Dampf bei der herrschenden Temperatur, und aus dem Gewicht eines Liters des gesättigten Dampfes konnte mit hinreichender Annäherung der Druck des Dampfes abgeleitet werden.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde das Quecksilber in einem Raume gehalten, dessen Temperatur nicht erheblich schwankte, und die mittlere Temperatur wurde nach den Angaben eines Registrierthermometers bestimmt.

Das Quecksilber war wiederholt mit Merkuronitrat behandelt und mehrmals im Vakuum destilliert worden. Es wurde in einen spiralförmigen Absorptionsapparat von der von Winkler angegebenen Gestalt gebracht. Derselbe wurde durch einen Glaskörper von gleichem Volumen und Gewicht, der Quecksilber enthielt, balanciert. Das Kohlendioxyd wurde einem Behälter entnommen, welcher flüssige Kohlensäure enthielt, und zum Trocknen durch Phosphorpentoxyd geleitet in dem Tempo, dass in einer Stunde nicht mehr als zwei Liter hindurchgingen. Das entweichende Gas passierte einen Gasmessapparat. Jeder Versuch dauerte ungefähr zwei Wochen; der Gewichtsverlust des Quecksilbers betrug 2·5 — 4 mg. Die für eine wenig unterhalb 16° liegende Temperatur erhaltenen Werte waren: 0·0009; 0·0010; 0·0012 und 0·0010 mm; der Mittelwert ist 0·0010. Da dies für meinen Zweck ausreichte, wurden die Versuche abgebrochen.

Später sind sie wiederholt und bis zu Temperaturen von 70° fortgesetzt worden. Bei dieser Gelegenheit wurde ein grosses Reservoir Wasser mit einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Das Wasser wurde sorgfältig mit Hilfe einer elektrisch oder hydraulisch angetriebenen Schraube umgerührt. In das Wasser wurde eine metallische Büchse gehängt, welche die beiden mit Quecksilber gefüllten Absorptionsapparate enthielt. Das Quecksilber war in derselben Weise gereinigt worden wie bei den frühern Versuchen. Das Kohlendioxyd wurde durch Zersetzen von Marmor mit Salzsäure erzeugt; das dabei entweichende Gas wurde durch eine Lösung von Natriumhydrokarbonat geleitet und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Regulierung der Geschwindigkeit des Gasstromes war an die Glasröhrenleitung ein Stück Kapillarrohr von geeignetem Durchmesser angeschmolzen, da ein Glasstopfen seine Einstellung zu rasch verändert. Nachdem das Gas die beiden Absorptionsapparate passiert hatte, wurde sein Volumen mit den beiden Gasmessapparaten bestimmt.

Ein Versuch bei 50°, welcher durch Verspritzen von Quecksilber verloren ging und daher wiederholt werden musste, wurde benutzt, um zu sehen, ob das Gas wirklich an Quecksilber gesättigt war. Die Absorptionsapparate wurden hintereinander geschaltet. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Zink wurde Wasserstoff entwickelt, der mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd gewaschen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Der regulierte Gasstrom ging zunächst durch den einen der Absorptionsapparate; da ein Überdruck von einem Zoll Quecksilber erforderlich war, um das Gas durch den zweiten Apparat zu drücken, so war das Volumen vor dem Passieren des zweiten Absorptionsgefässes um $^1/_{30}$ kleiner als vorher. Wenn daher das Gas nach dem Austritt aus dem ersten Absorptionsgefäss mit Quecksilberdampf gesättigt war, so musste es beim Ausdehnen auf das schliessliche Volumen noch $^1/_{29}$ von der Menge Quecksilber, die es im ersten Apparat aufgenommen hatte, mit sich führen. Wäre das Gas aber beim Durchströmen des ersten Apparates nicht gesättigt, so würde es im zweiten Apparat mehr Quecksilber als $^1/_{29}$ aufnehmen. Aus dem zweiten Versuch bei 50° wird man sehen, dass die im zweiten Absorptionsgefäss aufgenommene Menge $^1/_{29}$ von der im ersten Apparat aufgenommenen Menge betrug. Damit ist direkt erwiesen, dass Sättigung auf diese Weise erreicht wird. Es möge erwähnt werden, dass der Gasstrom nach wenigen Stunden immer als dünnes Häutchen hindurchtrat und nicht in Blasen, und dass die Diffusion von Dampf durch das Häutchen nur rasch erfolgen konnte.

Die folgende Tabelle enthält die Temperatur des Quecksilbers und

des Gasmessapparats in jedem Versuch, das Volumen des Gases am Gasmessapparat und während des Durchtritts durch das Quecksilber, die Gewichtsabnahme des Quecksilbers und ferner die Gewichtsabnahme für ein Liter Gas:

Temperatur des Quecksilbers	Temperatur des Gasmessapparates	Volumen am Gasmesser	Volumen überm Quecksilber	Gewichtsverlust des Quecksilbers	Verlust für ein Liter Gas
40·0°	13·6°	297·7 Liter	325·2 Liter	17·25 mg	0·053 mg
„	„	257·0	280·7	15·57	0·056
60·0°	10·3°	153·2	176·7	36·60	0·207
„	„	115·0	132·6	27·15	0·205
70·0°	19·0°	105·2	123·6	46·89	0·379
„	„	91·3	107·2	40·31	0·376
50·0°	18·5°	147·5	163·5	18·11	0·111
„	17·0°	228·0	253·9	(27·80 | 0·90)	0·113
30·0°	16·4°	246·1	257·8	7·35	0·0285
„	16·7°	288·7	301·9	8·23	0·0273

Die folgende Tabelle enthält die angenommenen Mittelwerte, das Gewicht eines Liters von hypothetischem Quecksilberdampf, der unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 1 mm Höhe steht, und den wirklichen Druck, der den wirklich beobachteten Gewichten entspricht. Ferner ist eine Reihe von Werten beigefügt, die nach der Formel: $p = ab^t$ berechnet sind, in welcher $\log a = 4{\cdot}6064$ und $\log b = 0{\cdot}02856$ ist. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist hinreichend gut.

Temperatur	Gewicht eines Liters Quecksilberdampf	Gewicht eines Liters Quecksilberdampf bei 1 mm Druck	Beobachtete Dampfdrucke	Berechnete Dampfdrucke
0°	—	—	—	0·0004 mm
10°	—	—	—	0·0008
16°	—	—	0·0010 mm	0·0012
20°	—	—	—	0·0015
30°	0·028 mg	10·60 mg	0·0027	0·003
40°	0·054	10·26	0·0052	0·006
50°	0·112	9·94	0·0113	0·011
60°	0·206	9·65	0·0214	0·021
70°	0·378	9·37	0·0404	0·040

Wie man erkennt, ergibt die Formel von Hertz und Ramsay und Young Werte, welche mit den wirklich gemessenen bis auf die bei 0 und 10°, welche ersichtlich zu klein sind, gut übereinstimmen, obgleich der Unterschied sich um Zehntausendstel eines Millimeters bewegt. Die von van der Plaats angegebenen Werte sind zehnmal so gross wie die meinigen, die in drei verschiedenen Jahren und bei vielfacher Veränderung des Apparates unverändert wieder gefunden worden sind.

Die Verflüssigung von Gasgemischen[1]).

Von

F. Caubet.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Gruppe: Kohlendioxyd, Stickoxydul.

1. Die Grenzfläche. — Die Grenzlinien.

In einer frühern Arbeit[2]) haben wir Gelegenheit gehabt, zu zeigen, dass das Problem der Statik eines beliebigen Gemisches zweier Flüssigkeiten vollständig gelöst war, wenn man sorgfältig die Grenzfläche bezüglich der beiden Flüssigkeiten und ein genügend enges Netz von Isothermen für jedes Mischungsverhältnis konstruiert hatte. Wir bitten den Leser, sich dieser Arbeit wieder zu erinnern, um die in dieser Arbeit gebrauchten Bezeichnungen zu verstehen.

Wir wollten hier die Gruppe von Kohlendioxyd und Stickoxydul untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir sieben Schnitte der Grenzfläche senkrecht zur Achse OS konstruiert, d. h. sieben Grenzlinien, die folgenden mittlern Konzentrationen entsprechen:

$$x_1 = 0{\cdot}02197$$
$$x_2 = 0{\cdot}04085$$
$$x_3 = 0{\cdot}07421$$
$$x_4 = 0{\cdot}21318$$
$$x_5 = 0{\cdot}51597$$
$$x_6 = 0{\cdot}81059$$
$$x_7 = 0{\cdot}91906$$

Die Grenzlinien 4, 5, 6, 7 befinden sich in natürlicher Grösse auf Fig. 1, welche die Projektion der Grenzfläche auf die Ebene TOP ist. In dieser Figur ist:

AB die Dampfdruckkurve für Kohlensäureanhydrid; diese Kurve liegt in der Ebene TOP entsprechend der Konzentration $S = X_0 = 0$.

---

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von Wa. Ostwald. Das Original ist: Liquéfaction des mélanges gazeux par F. Caubet. Memoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (6) **3**. Paris, A. Hermann, Rue de la Sorbonne 6 u. 12.

[2]) Caubet, Liquéfaction des mélanges gazeux (Mem. de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux (6) **1**. Diese Zeitschr. **40**, 254 (1902).

Diese Linie, die der Taufläche und der Siedefläche gemeinsam ist, ist zugleich eine Kante der Grenzfläche. Sie ist der Arbeit von M. Amagat über die Elastizität und Ausdehnbarkeit der Flüssigkeiten[1]) entnommen.

ED ist die Projektion der Dampfdruckkurve für Stickoxydul auf die Ebene TOP. Sie liegt in einer zu TOP parallelen Ebene, entsprechend der Konzentration $S = X = I$; auch sie ist der Tau- und Siedefläche gemeinsam und eine zweite Kante der Oberfläche. Sie wurde nach der Arbeit von M. Kuenen konstruiert, aus der wir die Daten entnommen haben[2]).

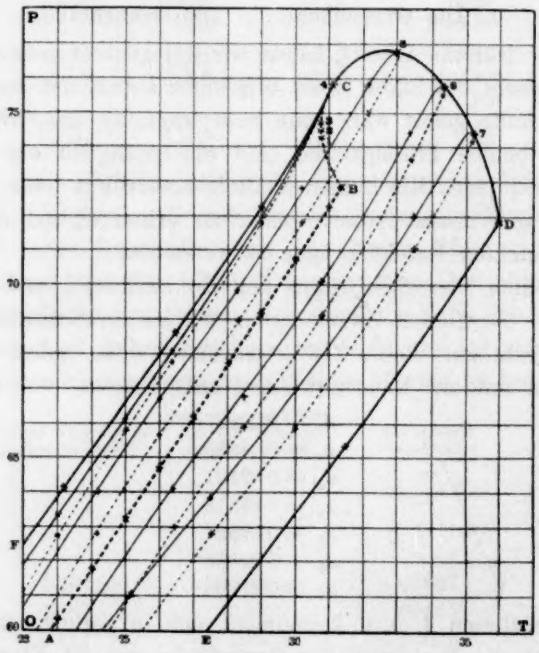


Fig. 1.

BCD ist die Projektion der kritischen Linie auf die Ebene TOP. Diese zeigt je einen Punkt der kleinsten Abszisse und der grössten Ordinate. Die kritische Linie ist im Raume der Tau- und der Siedeebene gemeinsam.

---

[1]) Amagat, Élasticité et Dilatabilité des fluides (Ann. Chem. Phys. (6) 29, 136. 1893).

[2]) Kuenen, On the critical phenomena of mixtures of Ethane and nitrous Oxyde (Phil. Mag. (5) 15, 181. 1895).

Endlich ist die Linie FC die Projektion einer Linie von Gibbs und Konovalow, die auf der Grenzfläche liegt, auf die Ebene TOP. Diese Linie von Gibbs und Konovalow ist, da sie auf der Grenzfläche liegt, gleichfalls eine der Tau- und Siedefläche gemeinsame Linie. Längs ihr tangieren die beiden Flächen einander.

Die Linie von Gibbs und Konovalow geht vom Punkte c der kritischen Linie aus, dessen horizontale Projektion C ist. Dieser Punkt c der kritischen Linie gehört zur Grenzlinie Nr. 4; seine Koordinate ist:

$$S = X_1 = 0{\cdot}21318.$$

Der Punkt c der kritischen Linie ist ein Übergangspunkt, und die Grenzlinie Nr. 4 ist eine Übergangslinie.

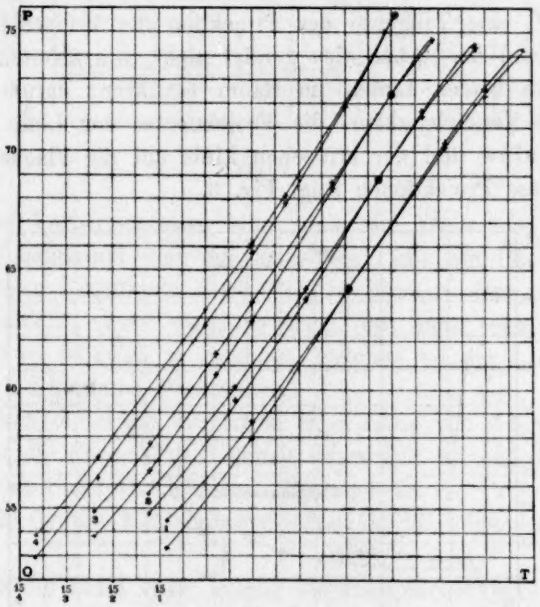


Fig. 2.

In der Projektion auf die Fläche TOP ist die Tangente in C der kritischen Linie, der Linie von Gibbs und Konovalow, sowie der Grenzlinie Nr. 4[1]) in ihrem Vereinigungspunkte gemeinsam.

Die Grenzlinien 1, 2, 3, von denen nur die kritischen Punkte auf der Projektion der kritischen Linie angegeben sind, sind nicht dargestellt worden, um Verwirrung zu vermeiden.

[1]) Duhem, Traité élémentaire à Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique **4**, 129.

Jede dieser Linien stellt einen indifferenten Punkt oder einen Punkt von Gibbs und Konovalow dar. Um die Form dieser Linien gut zu zeigen, haben wir sie besonders dargestellt (Fig. 2), zugleich mit der Übergangslinie.

In dieser Figur, und zwar auf der Achse OT, ist die Abszisse, die der Temperatur 15° entspricht, für jede der Linien 1, 2, 3, 4 verschieden. Man kann auf der Figur leicht die einander entsprechenden Abszissen entnehmen.

Es ist analytisch festgestellt worden[1]), dass die Linie von Gibbs und Konovalow und die kritische Linie im Raum eine Tangente im Wendepunkt besitzen. Nun haben wir bereits graphisch festgestellt, dass die Projektion der Linie von Gibbs und Konovalow auf die Ebene TOP eine Tangente der Projektion der kritischen Linie (auf dieselbe Ebene) ist. Aber dies genügt nicht, um ableiten zu können, dass sich die beiden Linien im Raum berühren; darum haben wir, nach unsern Versuchszahlen, die Projektionen der Linie von Gibbs und Konovalow und der kritischen Linie auf die Fläche TOS konstruiert. Diese Projektionen zeigt Fig. 3.

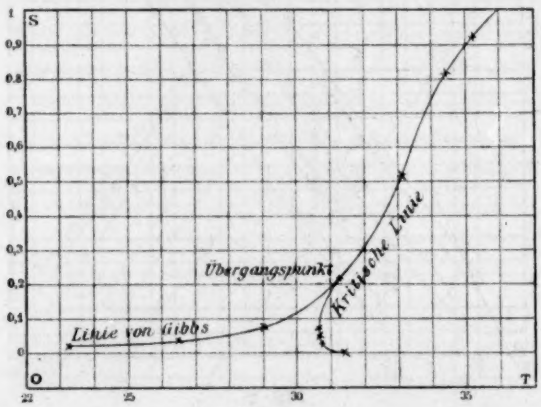


Fig. 3.

In dieser Figur sieht man, dass die beiden Projektionen berührend sich in einem Punkte vereinigen, der genau die Projektion des Übergangspunktes ist.

Die Tatsache, dass sich die beiden Linien im Raum berühren, ist also durch Konstruktion der Projektionen in zwei rechtwinklig aufeinander stehenden Ebenen bewiesen worden.

[1]) Duhem, Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique 4, Kap. 4.

Trotzdem, und um eine genauere Vorstellung von der Vereinigung der beiden Linien im Raum zu geben, haben wir ihre Projektionen auf die dritte Ebene POS dargestellt. Fig. 4 zeigt sie.

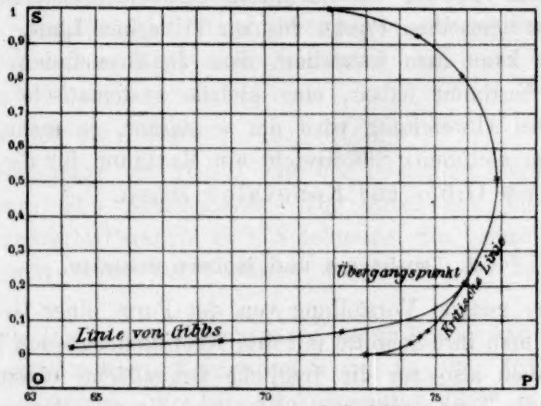


Fig. 4.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Linie von Gibbs und Konovalow tangential von der kritischen Linie am Übergangspunkt abzweigt, dessen Koordinate $S = 0{\cdot}21318$ beträgt, dass sie dann zur Grenzfläche abfällt, zuerst ziemlich rasch, um dann sehr langsam bis zum Werte $S = 0{\cdot}07421$ zu gelangen, welcher der des zur Grenzlinie 3 gehörigen indifferenten Punktes ist.

Bekanntlich bildet die Projektion einer Linie von Gibbs und Konovalow auf die Ebene TOP immer einen Teil der auf dieser Ebene sichtbaren Kontur der Grenzfläche. Hiernach ist die Projektion dieser Fläche für die Gruppe Kohlendioxyd—Stickoxydul folgendermassen bestimmt:

1. durch die Linie ED, welche die Dampfdruckkurve darstellt.
2. durch den Bogen DC von der Projektion der kritischen Linie.
3. durch die Projektion CF der Linie von Gibbs und Konovalow.

Der Bogen CB der kritischen Linie und die Kurve AB der Dampfdruckkurve für Kohlendioxyd haben keinen Teil an der sichtbaren Kontur.

Die Grenzlinien 4, 5, 6, 7 liegen in ihrer ganzen Ausdehnung auf der Grenzfläche, über der Linie von Gibbs und Konovalow. Die Siedelinien sind ausgezogen, die Taulinien punktiert; diese letztern sind in Wirklichkeit verdeckt; die Siedefläche liegt von der schneidenden

Grenzfläche bis zur Linie von Gibbs und Konovalow, die über der Taufläche liegt.

Die Grenzlinien 1, 2, 3 liegen auch auf der Grenzfläche oberhalb der Linie von Gibbs, bis zu ihrem eigenen indifferenten Punkte; darunter von demselben Punkte bis zur kritischen Linie.

Endlich kann man feststellen, dass die Grenzlinien, die wir experimentell bestimmt haben, eine gleiche systematische Abweichung zeigen. Diese Abweichung wird um so stärker, je mehr die mittlere Konzentration abnimmt. Sie erreicht ein Maximum für die Grenzlinien, die Punkte von Gibbs und Konovalow zeigen.

2. Isotherme und isobare Schnitte.

Um eine genaue Vorstellung von der Form einer Grenzfläche zu haben, muss man ihre Schnitte mit drei Koordinatenebenen konstruieren.

Wir haben also für die fragliche Grenzfläche einen isothermen Schnitt für die Temperatur von 26·5° und einen isobaren Schnitt für 68·70 Atmosphären konstruiert. Diese beiden aufeinander rechtwinkligen Schnitte gehen durch den Punkt der Linie von Gibbs und Konovalow, der der Grenzlinie Nr. 2 angehört, deren mittlere Konzentration: $X_2 = 0{\cdot}04085$ ist.

Der isotherme Schnitt ist in Fig. 5, der isobare in Fig. 6 zu sehen.

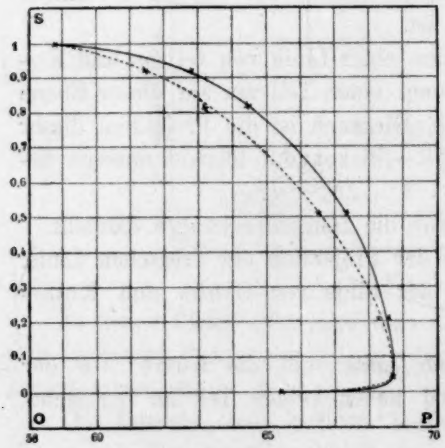


Fig. 5.

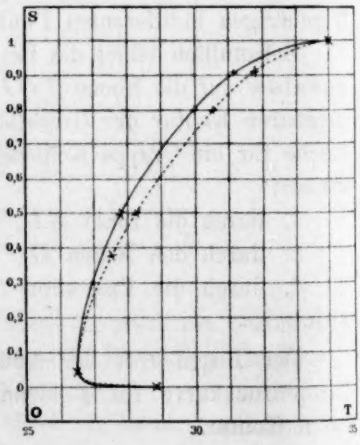


Fig. 6.

Das Interesse an diesen Schnitten besteht nicht nur darin, die Formen der Tau- und Siedefläche zu zeigen; sie erlauben ausserdem:

1. diejenigen Mischungen festzustellen, die bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck sich in zwei koexistenten Phasen flüssig und dampfförmig darstellen können.

2. die Änderung der Konzentrationen für die beiden Phasen, flüssig und dampfförmig, für ein Gemenge mit gegebener mittlerer Konzentration, sei es längs einer Isotherme oder längs einer Isobare, festzustellen.

Nehmen wir ein Beispiel:

Die Temperatur sei 26·5°, wie der isotherme Schnitt, und der Druck betrage 63·5 Atmosphären. Die durch den Punkt 63·5 der Achse OP geführte Parallele zu OS schneidet die Grenzfläche in zwei Punkten; deren erster der Taulinie, der zweite der Siedefläche angehört.

Der erste Punkt entspricht einer mittlern Konzentration von 0·600; der zweite einer mittlern Konzentration von ungefähr 0·875.

1. Alle Gemenge, die bei der Temperatur 26·5° und unter dem Druck von 63·5 Atmosphären zwei koexistente Phasen bilden können, die flüssige und die dampfförmige, haben mittlere Konzentrationen zwischen 0·800 und 0·875.

2. Alle Gemenge, deren Konzentration kleiner als 0·800 ist, sind homogene Dämpfe.

3. Alle Gemenge, deren Konzentration grösser als 0·875 ist, sind homogene Flüssigkeiten.

Legen wir durch den Koordinatenpunkt:

$$P = 63{\cdot}5$$
$$S = 0{\cdot}800$$

die Parallele zu OP, so schneidet diese Parallele die Siedefläche in einem Punkt mit den Koordinaten:

$$P = 64{\cdot}7$$
$$S = 0{\cdot}800.$$

$P = 64{\cdot}7$ ist der Dampfdruck des Gemenges von der mittlern Konzentration 0·800 bei der Temperatur 26·5°.

Folglich liegt der Taupunkt für ein Gemenge mit der mittlern Konzentration 0·800 bei der Temperatur 26·5° beim Drucke von 63·5 Atmosphären.

In diesem Augenblick ist die Konzentration des Dampfes 0·800, die Konzentration des flüssigen Tropfens ist 0·875.

Für dasselbe Gemenge und dieselbe Temperatur liegt der Siedepunkt bei einem Druck von 64·7 Atmosphären.

In diesem Augenblick ist die Konzentration der Flüssigkeit 0·800, die Konzentration des Dampfes ist 0·710. Das ist die Ordinate des Punktes, in dem die durch den Punkt 64·7 der Achse OP gezogene Parallele zu OS die Siedefläche schneidet.

Es wird also während der Konstruktion der angewendeten Isotherme die Konzentration des Dampfes sich konstant vermindern, und zwar vom Wert 0·800 bis zum Wert 0·710; die Konzentration der Flüssigkeit vermindert sich beständig vom Wert 0·875 bis zum Wert 0·800.

Das Gesetz dieser Änderung wird von der Form der Tau-, bezw. der Siedefläche gegeben, die durch den betrachteten isothermen Schnitt bestimmt sind, und durch die zwei Parallelen zu OS, die durch die Punkte 63·5, resp. 64·7 der Achse OP gelegt sind.

Wenn wir nun, immer noch denselben isothermen Schnitt betrachtend, z. B. den Druck von 68 Atmosphären nehmen, so schneidet die Parallele zu OS, die diesem Druck entspricht, die Grenzfläche in vier Punkten.

Unter diesen Umständen gibt es zwei Reihen von Gemengen, die beide die beiden koexistenten Phasen, flüssig und dampfförmig zu bilden, fähig sind.

Eine erste Reihe, deren mittlere Konzentration zwischen 0·285 und 0·365 liegt. In dieser ersten Reihe wird immer die Konzentration der flüssigen Phase grösser sein, als die der koexistenten dampfförmigen Phase. Für jede Mischung wird sich also die Konzentration beider Phasen längs der angewandten Isotherme für 26·5° vermindern.

Eine zweite Reihe, deren mittlere Konzentration ungefähr zwischen 0·01 und 0·02 liegen wird. Für diese zweite Reihe wird die Konzentration der flüssigen Phase immer kleiner sein, als die Konzentration der koexistenten Dampfphase. Für jedes Gemenge wird sich die Konzentration beider Phasen stetig vermehren, und zwar längs der Isotherme, die der Temperatur 26·5° entspricht.

Endlich, beim Drucke von 68·7 Atmosphären, berührt die Parallele zu OS die Taufläche und die Siedefläche im selben Punkt, die Konzentration der Flüssigkeit ist also gleich der des Dampfes. Diese gemeinsame Konzentration ist die mittlere Konzentration des einzigen Gemenges, das unter diesen Bedingungen zwei koexistente Phasen liefern kann.

Während der Verflüssigung ändert sich der Druck nicht. Da der Druck, der das Gleichgewicht anzeigt, immer derselbe ist, welches auch das Gesamtvolumen, und welche auch die Einzelvolumina der beiden Phasen seien. Dies ist der indifferente Punkt oder der Punkt von

Gibbs und Konovalow. Das Gemenge der beiden Flüssigkeiten beträgt sich wie eine einzige Flüssigkeit, es hat ein Maximum in der Dampfdruckkurve.

Alles, was für den isothermen Schnitt der Grenzfläche gesagt worden ist, wiederholt sich mutatis mutandis beim isobaren Schnitt (Fig. 6).

Es gibt übrigens sehr wichtige Fälle, in denen nur die Konstruktion des isobaren Schnittes brauchbar ist, z. B. in den physikalisch-chemischen Untersuchungen, die unter Luftdruck angestellt werden. Durch die Konstruktion der isobaren Schnitte haben auch Bakhuis Roozeboom, van 't Hoff und Meyerhoffer den indifferenten Punkt für mehrere Kristallgemenge feststellen können[1]).

3. Die Dichten des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit.

Für die sieben Gemische, die wir studiert haben, haben wir für die verschiedenen Temperaturen, für die die Isothermen konstruiert worden waren, die Dichten des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit berechnet; wir haben die Dichtekurven konstruiert und haben erkannt, dass die Kurven deutlich Parabeln waren. Das ist bekanntlich das Ergebnis, wenn man einzeln die beiden Fluida Kohlensäure und Stickoxydul untersucht. Cailletet und Mathias[2]).

Die Dampfdichten der verschiedenen Gemenge haben sehr genau dieselben Werte, wie die zusammensetzenden Flüssigkeiten, und man sieht auf den Kurven von Cailletet und Mathias, dass diese Werte sehr nahe aneinander liegen.

Die Dichten der gesättigten Flüssigkeiten sind dagegen, und das gilt für alle sieben Gemische, merklich kleiner als die Dichten der Bestandteile, was anzeigt, dass das Gemisch der beiden Flüssigkeiten, Kohlensäure und Stickoxyd, sich unter Volumenvermehrung bildet.

Endlich kreuzen sich die Parabeln, die die Dichteänderungen der Gemenge darstellen, in den Teilen, die den Flüssigkeiten entsprechen. Die gleiche Tatsache ist von Cailletet und Mathias für die beiden Bestandteile konstatiert worden[2]).

4. Die experimentelle Methodik.

Der Apparat, dessen wir uns bei dieser neuen Arbeit bedient haben, ist derselbe, der uns bei unserer ersten Arbeit gedient hat.

[1]) Siehe Duhem, Thermodynamique et Chimie, 2. Vorlesung. Paris, Hermann, 6 und 12, rue de la Sorbonne.

[2]) Gaz liquéfies, Journ. de physique (2) 5, 549 (1886).

Die Methode, die Gemenge herzustellen, ist dieselbe.

Wir haben immer flüssiges Kohlendioxyd benutzt, wie es in Flaschen in den Handel kommt, und seinen Reinheitsgrad mit denselben Mitteln, wie früher, bestimmt.

Eine Schwierigkeit stellt sich für das Stickoxydul ein, mit Rücksicht auf die Unmöglichkeit, in der wir uns heute noch befinden, für dieses Gas ein praktisches Absorptionsmittel zu finden. Wir haben es gleichfalls durch den Handel verflüssigt in Flaschen bezogen. Wenn man ungefähr fünfzig Liter Gas herausgelassen hat, kann man annehmen, dass es rein ist. Dieses Gas konnte an Verunreinigungen nicht viel mehr enthalten, als in den Apparat eingedrungene Luft. Wir haben uns in jedem Falle überzeugt, dass das in das Mischgefäss geleitete Stickoxydul frei von Luft war, und zwar durch die so empfindliche Reaktion mit Pyrogallussäure und Pottasche.

In den Zahlentabellen, welche folgen, sind die Zahlenwerte für die Volumina in Kubikzentimetern ausgedrückt und auf die Masseneinheit (Ig.) jedes Gemenges bezogen worden. Die Drucke sind in Atmosphären angegeben.

1. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen:

$CO_2 = 0{\cdot}9780.$ $\quad N_2O = 0{\cdot}0220.$

Anfangsbedingungen:

$V = 52{\cdot}198$ ccm. $\quad H = 738{\cdot}1.$ $\quad T = 15{\cdot}7°.$

$m_1 = 0{\cdot}092572.$ $\quad m_2 = 0{\cdot}0020796.$

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}021971.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck	Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 15·3°.			5·963	Taupunkt	57·90
12·681	—	35·71	3·420	0·817	58·20
10·868	—	40·12	1·966	1·453	58·50
9·051	—	45·27	1·658	1·658	58·70
7·234	—	51·65			
6·689	Taupunkt	53·20	Isotherme 23·2°.		
5·418	0·272	53·60	12·681	—	37·30
3·601	0·772	53·90	10·868	—	42·00
1·603	1·603	54·50	9·051	—	47·70
Isotherme 19°.			7·234	—	54·88
			5·418	—	62·75
12·681	—	36·37	5·055	Taupunkt	64·1
10·868	—	40·92	3·601	0·545	64·1
9·051	—	46·27	2·330	1·181	64·1
7·234	—	52·73	1·712	1·712	64·1

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck	Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 27·4°.			Kritische Isotherme 30·8°.		
12·681	—	38·23	12·681	—	38·80
10·868	—	43·20	10·868	—	43·84
9·051	—	49·13	9·051	—	49·90
7·234	—	56·77	7·234	—	57·99
5·418	—	65·31	5·418	—	67·24
4·055	Taupunkt	70·13	2·330	2·330	74·30
2·693	0·999	70·30			
1·921	1·921	70·33			

Die Grenzlinie Nr. 1 zeigt einen Punkt von Gibbs und Konovalow bei der Temperatur 28·2° und dem Druck von 64·1 Atmosphären.

2. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen: $CO_2 = 0{\cdot}9591$. $N_2O = 0{\cdot}0409$.

Anfängliche Bedingungen:

$V = 51{\cdot}118$ ccm. $H = 748$. $T = 17°$.

$m_1 = 0{\cdot}089805$. $m_2 = 0{\cdot}003824$.

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}04085.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck	Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 16·5°.			Isotherme 26·5°.		
10·533	—	41·68	10·533	—	44·43
9·013	—	46·09	9·013	—	49·39
7·515	—	50·80	7·515	—	55·06
6·458	Taupunkt	54·67	6·005	—	61·73
4·496	0·453	55·07	4·496	—	68·39
2·914	0·904	55·21	4·232	Taupunkt	68·70
1·553	1·553	55·57	3·741	0·754	68·70
Isotherme 20·2°.			1·817	1·817	68·70
10·533	—	42·61	Isotherme 28·4°.		
9·013	—	47·09	10·533	—	45·04
7·515	—	52·33	9·013	—	50·00
6·005	—	59·05	7·515	—	56·17
5·703	Taupunkt	59·60	6·005	—	63·39
4·043	0·528	59·80	4·496	—	70·21
2·534	1·056	59·80	3·892	Taupunkt	71·50
1·628	1·628	60·10	1·930	1·930	71·70
Isotherme 23·3°.			Kritische Isotherme 30·7°.		
10·533	—	43·39	10·533	—	45·45
9·013	—	48·33	9·013	—	50·77
7·515	—	53·74	7·515	—	56·98
6·005	—	60·16	6·005	—	64·36
5·024	Taupunkt	63·58	4·496	—	72·03
3·817	0·528	63·80	3·213	Taupunkt	74·30
2·421	1·056	64·08	2·156	2·156	74·50
1·704	1·704	64·25			

Die Grenzlinie Nr. 2 zeigt einen Punkt von Gibbs und Konovalow bei der Temperatur 26·5° und 68·70 Atmosphären Druck.

3. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen:

$CO_2 = 0{\cdot}9257$. $N_2O = 0{\cdot}0743$.

Anfängliche Bedingungen:

$V = 51{\cdot}2525$ ccm. $H = 726{\cdot}1$ $T = 16°$.

$m_1 = 0{\cdot}085816$. $m_2 = 0{\cdot}006879$.

$$X_3 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}074\,21.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck	Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 16·2°.			Isotherme 23°.		
12·950	—	34·97	12·950	—	36·33
11·098	—	39·43	11·098	—	40·95
9·243	—	44·63	9·243	—	46·65
7·388	—	50·93	7·388	—	53·89
6·600	Taupunkt	53·80	5·533	—	61·55
4·605	0·510	54·64	5·162	Taupunkt	62·80
3·214	0·8347	54·88	3·678	0·556	63·51
1·591	1·591	54·90	1·730	1·730	63·60
Isotherme 18·6°.			Isotherme 26·6°.		
12·950	—	35·46	12·950	—	37·16
11·098	—	39·97	11·098	—	41·96
9·243	—	45·23	9·243	—	48·00
7·388	—	51·83	7·388	—	55·63
5·997	Taupunkt	56·60	5·533	—	64·23
4·605	0·463	56·87	4·420	Taupunkt	68·65
2·565	0·927	57·07	3·492	0·463	68·87
1·637	1·637	57·60	2·379	1·252	68·87
Isotherme 21·4°.			1·823	1·823	68·97
12·950	—	36·01	Isotherme 29°.		
11·098	—	40·57	12·950	—	37·54
9·243	—	46·23	11·098	—	42·36
7·388	—	53·20	9·243	—	48·46
5·533	Taupunkt	60·80	7·388	—	56·20
3·492	0·695	61·25	5·533	—	65·27
2·658	0·988	61·47	3·771	Taupunkt	72·20
1·684	1·684	61·60	1·962	1·962	72·20

Kritische Isotherme 31·1°.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
12·950	—	37·88
11·098	—	42·88
9·243	—	49·22
7·388	—	57·07
5·533	—	66·58
3·678	—	74·10
3·121	Taupunkt	74·50
2·287	2·287	74·70

Die Grenzlinie Nr. 3 hat einen Punkt nach Gibbs und Konovalow bei der Temperatur von 29° und 72·20 Atmosphären Druck.

4. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen:

$CO_2 = 0{\cdot}7866.$ $N_2O = 0{\cdot}2134.$

Bedingungen zu Anfang:

$V = 53{\cdot}333$ ccm. $H = 746.$ $T = 14{\cdot}2°.$

$m_1 = 0{\cdot}07742.$ $m_2 = 0{\cdot}020976.$

$$X_4 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}21318.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck	Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 13·6°.			3·552	0·699	62·99
10·455	—	40·73	2·242	1·395	63·19
9·581	—	43·02	1·761	1·761	63·40
8·707	—	45·70	Isotherme 25°.		
7·834	—	48·58	9·581	—	46·20
7·659	Taupunkt	50·57	8·707	—	49·28
5·911	0·262	50·75	7·834	—	52·66
3·465	0·874	50·75	6·960	—	56·39
2·504	1·136	50·80	6·086	—	60·52
1·587	1·587	51·50	5·212	—	64·11
Isotherme 15·3°.			4·776	Taupunkt	65·80
6·698	Taupunkt	52·82	4·077	0·349	65·88
5·649	0·349	52·92	3·115	0·743	66·08
3·989	0·612	52·92	1·805	1·805	66·10
3·552	1·048	52·95	Isotherme 26·4°.		
2·679	1·281	52·95	8·707	—	49·75
1·630	1·630	53·80	6·960	—	57·32
Isotherme 18·3°.			6·086	—	61·16
13·950	—	33·64	5·212	—	65·09
12·202	—	37·06	4·513	Taupunkt	67·80
10·455	—	41·70	3·290	0·612	67·80
8·707	—	46·99	2·504	1·136	68·00
6·960	—	52·94	1·875	1·875	68·10
6·174	Taupunkt	56·20	Isotherme 29°.		
4·339	0·480	56·38	10·455	—	44·75
2·635	1·005	56·58	8·707	—	50·90
1·674	1·674	57·20	6·960	—	58·83
Isotherme 23°.			5·212	—	66·71
10·455	—	42·88	3·902	Taupunkt	71·70
8·707	—	48·48	2·941	0·786	72·00
6·960	—	55·38	2·154	1·717	72·00
5·256	Taupunkt	62·60	2·006	2·006	72·00

Kritischer Punkt.

Volumen	Temperatur	Druck
2·766	31·2°	75·8

Der kritische Punkt ist ein Punkt nach Gibbs und Konovalow, d. h. ein Wendepunkt. Die Grenzlinie Nr. 4 ist eine Wendelinie.

5. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen:

$CO_2 = 0{\cdot}4837.$ $N_2O = 0{\cdot}5163.$

Bedingungen zu Anfang:

$V = 51{\cdot}829$ ccm. $H = 748{\cdot}7.$ $T = 15{\cdot}3°.$

$m_1 = 0{\cdot}046266.$ $m_2 = 0{\cdot}049\,32.$

$$X_5 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}515\,97.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
	Isotherme 14·2°.	
8·840	—	45·29
7·361	Taupunkt	49·60
5·883	0·333	49·73
4·404	0·665	50·53
2·926	0·961	50·73
1·580	1·580	51·00
	Isotherme 17·1°.	
10·318	—	41·93
8·840	—	46·08
7·361	—	50·71
6·696	Taupunkt	53·10
5·883	0·148	53·44
4·404	0·591	53·69
2·704	0·961	53·94
1·595	1·595	54·30
	Isotherme 21·3°.	
8·840	—	47·37
7·361	—	52·58
5·883	Taupunkt	58·40
4·404	0·414	58·59
2·778	0·961	58·80
1·743	1·743	59·60
	Isotherme 24·2°.	
8·840	—	48·76
7·361	—	53·88
5·883	—	59·85
5·218	Taupunkt	62·80
4·404	0·295	63·00
2·926	0·924	63·45
1·773	1·773	64·00
	Isotherme 26°.	
8·840	—	49·42
7·361	—	54·92
5·883	—	61·29
4·774	Taupunkt	65·70
3·369	0·591	65·98
2·408	1·109	66·51
1·810	1·810	66 70
	Isotherme 28·4°.	
8·840	—	49·95
7·361	—	55·63
5·883	—	62·49
4·404	—	68·75
4·330	Taupunkt	69·00
3·295	0·554	69·35
2·189	1·552	69·63
1·869	1·869	69·90
	Isotherme 30·2°.	
8·840	—	50·47
7·361	—	56·62
5·883	—	63·70
4·404	—	70·58
3·739	Taupunkt	71·90
2·926	0·739	72·10
1·965	1·965	72·80
	Isotherme 32·2°.	
8·840	—	51·28
7·361	—	57·36
5·883	—	64·78
4·404	—	71·80
3·111	Taupunkt	75·00
2·630	0·887	75·23
2·135	2·135	75·70
	Isotherme 18·8°.	
8·840	—	46·25
7·361	—	51·29
6·400	Taupunkt	55·00
5·143	0·295	55·20
4·404	0·517	55·41
2·704	1·035	55·91
1·632	1·632	56·40

Kritischer Punkt.

Volumen	Temperatur	Druck
2·667	33°	76·8

6. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen:

$CO_2 = 0{\cdot}1892.$ $N_2O = 0{\cdot}8108.$

Bedingungen zu Anfang:

$V = 51{\cdot}25$ ccm. $H = 726.$ $T = 17{\cdot}1°.$

$m_1 = 0{\cdot}017272.$ $m_2 = 0{\cdot}073922.$

$$X_6 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}81059.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
	Isotherme 16·4°.	
11·278	—	38·84
9·394	—	43·80
7·509	Taupunkt	49·80
5·623	0·297	50·12
3·738	0·768	50·60
1·664	1·664	51·90
	Isotherme 18·8°.	
13·167	—	35·05
11·278	—	39·49
9·394	—	44·50
7·509	—	50·41
6·943	Taupunkt	52·50
5·058	0·472	52·78
3·502	0·768	53·38
1·711	1·711	54·40
	Isotherme 23·4°.	
11·278	—	40·39
9·394	—	45·86
7·509	—	52·60
5·906	Taupunkt	58·40
4·681	0·377	58·78
3·267	0·848	59·20
1·758	1·758	59·80
	Isotherme 26·4°.	
13·167	—	36·82
11·278	—	41·38
9·394	—	46·99
7·509	—	54·18
5·623	—	61·76
5·152	Taupunkt	63·00
3·738	0·565	63·32
2·512	1·225	63·95
1·805	1·805	64·10
	Isotherme 28·5°.	
11·278	—	41·92
9·394	—	47·68
7·509	—	54·85
5·623	—	63·14
4·822	Taupunkt	65·90
3·738	0·565	66·22
2·559	1·178	66·47
1·852	1·852	66·80
	Isotherme 30·8°.	
11·278	—	42·47
9·394	—	48·40
7·509	—	56·06
5·623	—	54·75
4·304	Taupunkt	69·20
3·172	0·754	69·54
1·947	1·947	69·80
	Isotherme 33·4°.	
11·278	—	43·17
9·394	—	49·44
7·509	—	57·24
5·623	—	66·27
3·031	Taupunkt	73·70
2·795	1·037	74·07
2·135	2·135	74·10

Kritischer Punkt.

Volumen	Temperatur	Druck
2·889	34·4°	75·8

7. Gemisch.

Zusammensetzung nach Volumen:

$CO_2 = 0{\cdot}0808.$ $N_2O = 0{\cdot}9192.$

Bedingungen zu Anfang:

$V = 51{\cdot}365$ ccm. $H = 735{\cdot}8$ $T = 18{\cdot}3°.$

$m_1 = 0{\cdot}0074564.$ $m_2 = 0{\cdot}084715.$

$$X_7 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}91906.$$

Isothermen.

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck	Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 16·5°.			Isotherme 27·5°.		
10·700	—	40·36	10·700	—	42·93
9·167	—	44·35	9·167	—	47·60
7·557	Taupunkt	48·90	7·634	—	52·73
6·101	0·306	49·35	6·101	—	59·30
4·567	0·613	49·65	5·104	Taupunkt	62·80
1·578	1·578	51·00	2·881	0·996	63·50
			1·769	1·769	63·90
Isotherme 22°.			Isotherme 30°.		
10·700	—	41·35			
9·167	—	45·71	10·700	—	43·64
7·634	—	50·60	9·167	—	48·35
6·254	Taupunkt	55·50	7·634	—	54·06
4·567	0·459	55·80	6·101	—	60·09
3·034	0·958	56·60	4·644	Taupunkt	65·90
1·647	1·647	57·40	3·034	0·919	67·08
			1·884	1·884	67·10
Isotherme 25·1°.					
10·700	—	42·33	Isotherme 33·5°.		
9·167	—	46·92	10·700	—	44·42
7·634	—	52·30	9·167	—	49·65
6·101	—	58·00	7·634	—	55·63
5·717	Taupunkt	59·20	6·101	—	62·50
4·567	0·383	59·95	4·567	—	69·72
2·958	0·996	60·63	3·954	Taupunkt	71·10
1·667	1·667	61·00	2·038	2·038	72·00

Kritische Isotherme 35·2°.

Volumen	Temperatur	Druck
10·700	—	44·96
9·167	—	50·12
7·634	—	56·40
6·101	—	63·73
4·567	—	71·00
3·341	Taupunkt	73·60
2·268	2·268	74·50

Referate.

1. Beitrag zur Lehre von der Spaltbarkeit der Kristalle von C. Viola (Neues Jahrb. f. Min. 1902, 1, 9—22). Der Verf. beweist den (indessen nicht neuen) Satz, dass in bezug auf die elastischen Eigenschaften die Kristalle in neun Symmetrieabteilungen zerfallen, und behauptet, dass im hexagonalen System die Spaltbarkeit nur parallel der Basis laufen kann. Daher werden einige bisher in dieses System gerechnete Substanzen, welche eine hiervon abweichende Spaltbarkeit besitzen, andern Symmetriegruppen vom Verf. zugerechnet.

E. Sommerfeldt.

---

2. Über den Zusammenhang zwischen Schichtung und Bänderung der Gletscher von H. Hess (Neues Jahrb. f. Min. 1902, 1, 23—34). Es werden einige auch vom physikochemischen Standpunkt aus interessante Auffassungen über die Struktur des Gletschereises geäussert, und zwar besonders die Art der Deformation betreffend, welche die unterhalb der Firnbecken befindlichen Eismassen durch den Druck desjenigen Eises erfahren, welches die Firnbecken ausfüllt.

E. Sommerfeldt.

---

3. Biegungen und Translationen von A. Johnsen (Neues Jahrb. f. Min. 1902, 2, 133—153). Die Abhandlung bietet eine durch eigene Beobachtungen des Verf. ergänzte Übersicht über die bisherigen Publikationen, welche die als Biegungs- und Translationsfähigkeit bezeichneten elastischen Eigenschaften der Kristalle betreffen. Besonders werden die Mineralien, Schwerspat, Dolomit, Magnesit, Eisenspat, sowie die regulären Haloide der einwertigen Metalle behandelt und aus den genannten elastischen Eigenschaften derselben einige Schlüsse über die Gestalt des für die betreffenden Kristallformen charakteristischen Raumgitters gezogen.

E. Sommerfeldt.

---

4. Beitrag zur Kenntnis der Umformung von Kalkspatkristallen und von Marmor unter allseitigem Druck von F. Rinne (Neues Jahrb. f. Min. 1903, 1, 160—178). Nach der Kickschen Methode wurde mittels einer Druckwirkungen bis zu 50000 kg gestattenden Maschine Versuche über die künstliche Umformung von Kalkspatkristallen und Marmorsäulchen angestellt und mit der Struktur solcher Gesteine verglichen, auf welche infolge Gebirgsdruckes und ähnlicher Naturprozesse ebenfalls Quetschungen eingewirkt hatten. Bei homogenen Kristallen erweisen sich die zustande kommenden Effekte als stark abhängig von der kristallographischen Orientierung der Probekörper, bei Marmorsäulen entsprachen die Zermalmungszonen den durch die Druckwirkung selbst entstandenen „Gleitschichten", welche an andern Materialien von Mohr beobachtet und theoretisch diskutiert worden sind.

E. Sommerfeldt.

---

5. Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform von G. Tschermak (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. **22**, 393—402. 1903). Der Verf. geht von dem Gedanken aus, dass zwischen der Struktur der chemischen Verbindungen und ihrer Kristallform leicht erkennbare Beziehungen bestehen müssen, dass z. B. bei einer tetragonal kristallisierenden Verbindung die Vierzahl sich nicht nur in der Kristallform, sondern auch in der Anzahl gleichartiger Atome (resp. Atomgruppen) innerhalb des Moleküls ausprägen müsse. So zählt der Verf. unter anderm Beispiele dafür auf, dass tetragonal kristallisierende Salze vorzugsweise acht oder vier Moleküle Kristallwasser, hexagonal kristallisierende dagegen zwölf oder sechs Moleküle derselben enthalten. *E. Sommerfeldt.*

---

6. Ein neuer Transporteur zur Bestimmung der Indizes der Kristallflächen von O. F. Rogers (Zeitschr. f. Krist. **38**, 491—494. 1903). Ein für viele Zwecke willkommenes Hilfsmittel, um die kristallographischen Flächensymbole und Achsenelemente der Kristalle ohne Rechnung zu bestimmen, falls die Kristallwinkel gemessen sind, ist vom Verf. konstruiert und hier beschrieben.
E. Sommerfeldt.

---

7. Über eine Beziehung zwischen der Intensität des Voltaschen Stromes und den Erscheinungen der Elektrolyse von Berthelot (Compt. rend. **135**, 5—8. 1902). Gemessen wurden: elektromotorische Kraft, Stromstärke und elektrochemische Wirkung eines Elementes, dessen Anode in $^1/_5$-norm. Natronlauge mit Zusatz von $^1/_5$ Volumen $^1/_5$-norm. Pyrogallollösung tauchte; die Kathodenflüssigkeit war $^1/_5$-norm. Chlornatriumlösung, welcher $^1/_5$ Volumen einer Wasserstoffsuperoxydlösung (gleichfalls $^1/_5$-norm.) zugesetzt wurde. Die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette beträgt 0·83—0·85 Volt und ist ziemlich konstant. Dass ein Element nicht dazu ausreicht, um Schwefelsäure zu elektrolysieren, wie auch, dass man die elektrolytisch zersetzte Menge bei Anwendung von zwei Elementen berechnen kann — erscheint wohl im Lichte der neuern Theorie der elektrolytischen Erscheinungen ziemlich selbstverständlich. *Centnerszwer.*

---

8. Über die Elektrolyse des Silbernitrats von A. Leduc (Compt. rend. **135**, 23—25. 1902). Elektrolysiert man eine Silbernitratlösung mit Platinanode, so bilden sich an der Anode braune Kristalle, welche nach Berthelot die Zusammensetzung: $4Ag_2O_3 . 2AgNO_3 . H_2O$ besitzen sollen; gleichzeitig entsteht freie Salpetersäure. Hat die Konzentration der Säure eine bestimmte Grenze erreicht, so tritt bei weiterer Elektrolyse nur Sauerstoffentwicklung auf. An der Kathode entsteht kein freier Wasserstoff, denn das Silbernitrat und die Salpetersäure wirken depolarisierend im Sinne folgender Gleichungen:

$$2AgNO_3 + 10H = NH_4NO_3 + 3H_2O + 2Ag$$
$$2HNO_3 + 8H = NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Bei Anwendung einer Silberanode findet eine glatte Auflösung des Silbers statt; ist jedoch die Stromdichte zu gross, so treten die oben genannten sekundären Reaktionen auch in diesem Fall auf; hingegen ist ein direkter Angriff des kathodischen Niederschlags durch die Lösung völlig ausgeschlossen. Verf. vermutet, dass im Silbervoltameter eine Gegenpolarisation erzeugt wird, deren Betrag er — vorbehältlich künftig zu beschreibender Einzelheiten — auf 0·03 Volt angibt.
Centnerszwer.

---

9. Über die dissozierende Wirkung verschiedener Gebiete des Spektrums von G. Le Bon (Compt. rend. **135**, 32—35. 1902). Bringt man oberhalb der Platte eines positiv geladenen Elektroskops eine Metallplatte an und bestrahlt letztere, so beobachtet man eine mehr oder weniger rasche Entladung des Elektroskops. Die Geschwindigkeit der Entladung ist sowohl von der Natur des der Lichtwirkung ausgesetzten Körpers, wie auch von der Wellenlänge des Lichts abhängig. 1. Strahlen, deren Wellenlänge grösser ist als 0·295 μ. Bestimmt man die Zeiten, welche nötig sind, um ein zu einem bestimmten Potential geladenes Elektrometer um eine bestimmte Anzahl von Graden zu entladen, und bezeichnet man diese Grösse für Zinnamalgam mit 1000, so erweisen sich die Amalgame des Kupfers und des Zinks als die wirksamsten und in ihrer Wirkung dem Zinnamalgam gleich. Aluminium-, Magnesium-, Zink- und Bleiamalgam ergeben Zahlen von 40 bis 1000; am schwächsten strahlen Gold, Quecksilber, Kobalt, Zinn, Holz, Pappe und die phosphoreszierenden Sulfide. 2. Strahlen, deren Wellenlänge $< 0{\cdot}295\ \mu$; es erweisen sich als wirksam *Cd*, *Ag*, *Pb* u. a. 3. Strahlen, deren Wellenlänge $< 0{\cdot}252\ \mu$, erzeugen die oben genannten Erscheinungen, ausser in Metallen, in anorganischen Salzen und verschiedenen organisierten Körpern.

Der Titel der Arbeit wird durch eine Hypothese gerechtfertigt, nach welcher dieses sog. „schwarze Licht" seine Quelle in einer tiefgehenden Dissoziation der Atome der Materie finden soll. *Centnerszwer.*

---

10. Über Hydratation des Zinkoxyds von de Forcrand (Compt. rend. **135**, 36—39. 1902). Die Hydratationswärme des Zinkoxyds, welches durch Erhitzen von kristallisiertem Zinkhydroxyd: $Zn(OH)_2$ auf 125° dargestellt wurde, beträgt: $ZnO_{fest} + H_2O$ fl. $= Zn(OH)_{2\,krist.} + 9{\cdot}16$ kj. (2·19 Kal.).
Versucht man aber, das Zinkoxyd auf nassem Wege oder durch Kalzination zu erzeugen, so erhält man wechselnde Wärmemengen, je nach der Temperatur des Trocknens und je nach dem Wassergehalt der angewandten Probe. Verf. hegt keinen Zweifel daran, dass es sich hier um wohldefinierte Verbindungen handelt, denen folgende Formeln zugeschrieben werden:

$$Zn_3O_3 \cdot 5H_2O, \qquad Zn_3O_3 \cdot 4H_2O, \qquad Zn_4O_4 \cdot 5H_2O,$$

und für welche der Name: Metazinksäuren kreiert wird.

(Dem Ref. scheinen die Tatsachen ebenso gut mit der Annahme einer Umwandlung verschiedener Formen des Hydrats und des Anhydrids verträglich zu sein, wofür die neuesten Untersuchungen am Gips von van't Hoff und seinen Schülern ein klassisches Beispiel geliefert haben (**45**, 257). Es ist in der Tat merkwürdig, wie langsam sich die allgemeine Überzeugung einbürgert, dass nicht alles, was der Chemiker in der Hand hat, ein chemisches Individuum zu sein braucht, und dass zum Existenznachweis von chemischen Verbindungen etwas mehr gehört als eine Abrundung der Analysenergebnisse zufälliger Proben auf ganzzahlige Multipla der Atomgewichte. Es wäre die Aufgabe eines künftigen Handbuchs der anorganischen Chemie, in dieser Beziehung etwas Ordnung zu schaffen.) *Centnerszwer.*

---

11. Die Kohlensäure als Regulator im energetischen Haushalt der Organismen von R. Dubois (Compt. rend. **135**, 58—60. 1902). Die Müdigkeit wird als unmittelbare Folge der Ansammlung der Kohlensäure angesehen. Durch

Einatmen eines Gemisches von Kohlendioxyd mit Sauerstoff kann eine künstliche Müdigkeit hervorgerufen werden. Kohlensäure verlangsamt bedeutend die Wirkung der Oxydation. *Centnerszwer.*

---

12. Darstellung und Eigenschaften des Vanadiumsilizids von H. Moissan und Holt (Compt. rend. **135**, 78—81. 1902). Das Vanadiumsilizid, VSi_2, wird im elektrischen Ofen durch Zusammenschmelzen der Vanadinsäure mit Silizium und Behandlung der Schmelze mit Natronlauge und Salpetersäure erhalten. Es ist, wie die meisten im elektrischen Ofen erhaltenen Produkte, ziemlich stabil und bei gewöhnlicher Temperatur indifferent. Dagegen wird es bei höherer Temperatur von Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren angegriffen. Auch geschmolzene Alkalien oxydieren es unter lebhafter Gasentwicklung.

Centnerszwer.

---

13. Direkte Hydrogenisation der Azetylene nach der Kontaktmethode von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **135**, 87—89. 1902). Der Verlauf der Reaktion ist in hohem Masse von der Art des Katalysators abhängig: während in Gegenwart von frisch reduziertem Nickel ein gesättigter Kohlenwasserstoff erzeugt wird, findet bei Anwendung von Kupfer Bildung eines Olefins statt, welche zum Teil von einer Kondensation begleitet wird. So entsteht aus Önanthyliden im ersten Fall norm. Heptan, im zweiten dagegen: α-Hepten neben Di- und Trihepten. Unter denselben Bedingungen liefert Phenylazetylen entweder Äthylzyklohexan:

$$C_6H_5C : CH + 5H_2 = C_6H_{11} . C_2H_5,$$

oder (in Gegenwart von Kupfer) — Styrol: $C_6H_5 . CH : CH_2$ und Diphenylbutan: $C_6H_5.C_4H_8.C_6H_5$. *Centnerszwer.*

---

14. Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und das Tatesche Gesetz von Leduc und Sacerdote (Compt. rend. **135**, 95—98. 1902). Dieses Gesetz besagt, dass das Gewicht der Tropfen einer und derselben Flüssigkeit dem Halbmesser der Ausflussöffnung proportional ist. Die Verff. weisen nun nach, dass dieses Gesetz weder theoretisch einwandsfrei begründet werden kann, noch mit der Erfahrung übereinstimmt. Das Verhältnis des Tropfengewichts zum Durchmesser der Röhre nimmt vielmehr in dem Masse ab, wie der letztere wächst. In einem gewissen Intervall (Durchmesser = 0·5 — 1·5 cm) bleibt es allerdings ziemlich konstant. *Centnerszwer.*

---

15. Über eine neue organische Substanz in der atmosphärischen Luft von H. Henriet (Compt. rend. **135**, 101—103. 1902). Verf. hatte gezeigt, dass Luft, welche sorgfältig von Kohlensäure befreit worden, nach längerem Stehen die Fähigkeit wieder erlangt, Barytwasser zu trüben. Diese Tatsache, welche inzwischen durch eine Kommission der Akademie geprüft wurde (Compt. rend. **135**, 89), deutet auf das Vorhandensein einer organischen Substanz in der Luft, diese Substanz unterliegt einer langsamen Oxydation. Auf Grund einiger Reaktionen hält nun Verf. für wahrscheinlich, dass es sich hier um ein Monosubstitutionsprodukt des Formamids handelt: $HCO.NHR$; über die Natur des Radikals R sollen weitere Untersuchungen Aufschluss verschaffen. *Centnerszwer.*

---

16. **Elektrolytische Wirkungen der Elemente aus zwei Flüssigkeiten: einer Säure und einer Base** von Berthelot (Compt. rend. **135**, 129—133. 1902). Verf. hat sich überzeugt, dass, wenn man eine genügende Anzahl: 6 bis 12 derartiger Elemente hintereinander schaltet, im Knallgasvoltameter deutliche elektrolytische Wirkungen stattfinden. Wir finden auch hier den alten Irrtum wieder, dass die Energiequelle dieser Elemente in einer Verbindung der Säure mit der Base zu suchen sei (vgl. dazu Ostwald, Geschichte der Elektrochemie 1140).

Centnerszwer.

---

17. **Über das Atomgewicht des Radiums** von Frau Curie (Compt. rend. 135, 161—163. 1902). Durch fraktionierte Kristallisation des radioaktiven Baryumchlorids aus salzsaurer Lösung wurde reines Radiumchlorid gewonnen; eine sorgfältige spektroskopische Untersuchung des Präparats wurde von Demarçay ausgeführt: sie ergab die Gegenwart äusserst geringer Spuren Baryum, welche das Atomgewicht nicht beeinflussen können. Das Verbindungsgewicht des Radiums in Radiumchlorid wurde durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Silberchlorids bestimmt. Dabei erwies sich der Niederschlag stark radioaktiv, jedoch frei von Radium, was durch Bestimmung des Silbers im Silberchlorid genau festgestellt wurde. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde wiederum auf Radiumchlorid verarbeitet. Es wurden drei Bestimmungen ausgeführt; die Menge des Radiumchlorids betrug jedesmal ungefähr 0·1 g; die Wägungen wurden mittels der Wage von Curie mit direkter Ablesung auf $^1/_{20}$ mg genau ausgeführt. Folgende Zahlen wurden gefunden:

$$Rd = 225{\cdot}3\,, \qquad 225{\cdot}8\,, \qquad 224{\cdot}0\,.$$

(Angenommen: $Cl = 35{\cdot}4$, $Ag = 107{\cdot}8$ und die Formel des Radiumchlorids: $RdCl_2$.)

Es ergibt sich somit als Mittel das Atomgewicht des Radiums zu 225 mit einer Unsicherheit von einer Einheit der letzten Stelle; Parallelbestimmungen des Atomgewichts des Baryums ergaben für dieses Element: 137—138. Seinen chemischen Eigenschaften nach gehört Radium zu den Erdalkalimetallen: es muss also gemäss dem Atomgewicht in der zweiten Gruppe des Mendelejewschen Systems seinen Platz finden, und zwar in derselben Horizontalreihe, in welcher sich Thorium und Uran schon befinden. *Centnerszwer.*

---

18. **Einwirkung der Salzsäure auf die Sulfate des dreiwertigen Aluminiums, Chroms und Eisens** von A. Recoura (Compt. rend. **135**, 163—165. 1902). Durch Eintragen der Sulfate in heisse konzentrierte Salzsäure erhält man Chlorosulfate von der folgenden Zusammensetzung:

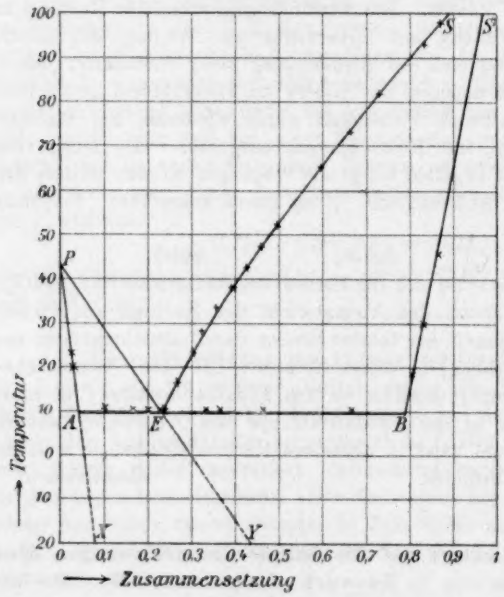
$$AlSO_4Cl\,.\,6H_2O \quad \text{und} \quad CrSO_4Cl\,.\,6H_2O.$$

Die letzte Verbindung ist insofern sehr bemerkenswert, als sie in wässeriger Lösung mit Silbernitrat keinen Niederschlag liefert, wenigstens bei 0° nicht: bei gewöhnlicher Temperatur hingegen entsteht sofort eine Trübung: unter diesen Umständen wechselt die Lösung ihre Farbe vom Grün ins Violette, was einer Umwandlung in ein Gemisch von Chlorid und Sulfat zugeschrieben wird. Das Salz $CrSO_4Cl\,.\,6H_2O$ verliert bei 85° ein Mol Wasser; löst man das Entwässerungsprodukt in viel Wasser auf, so bekommt man eine Lösung, welche weder mit Silbernitrat, noch mit Baryumchlorid reagiert: sowohl das Chlor, wie das SO_4-Ion sind Bestandteile eines Komplexes geworden.

Diese Tatsachen sind nun weiter mit Hilfe der kryoskopischen Methode kontrolliert worden: die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Verbindung $CrSO_4Cl \cdot 5H_2O$ betrug 18·8, während für die Verbindung $CrSO_4Cl \cdot 6H_2O$ — 23·7 und für $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ — 40 erhalten wurde. Dadurch wird bewiesen, dass das Pentahydrat, welches weder mit Baryumchlorid, noch mit Silbernitrat reagiert, in der Tat ein Nichtelektrolyt ist (Kontrolle dieses Resultats durch Leitfähigkeitsmessungen wäre erwünscht. Ref.). Es sei noch erwähnt, dass auch diese Verbindung in wässeriger Lösung eine Umwandlung erfährt, welche sich in einer fortschreitenden Erniedrigung des Gefrierpunkts kund gibt. *Centnerszwer.*

---

19. Über Gemische von Phosphor und Schwefel unterhalb 100° von R. Boulouch (Compt. rend. **135**, 165—168. 1902). Zur Entscheidung der Frage nach der Existenz der von Berzelius behaupteten Sulfide des Phosphors wurde die Schmelzkurve der Gemische von Phosphor und Schwefel studiert. Die Ergebnisse sind in der beistehenden Figur wiedergegeben. Die Kurve *PES* ist die Erstarrungskurve, welche denjenigen Temperaturen entspricht, bei welchen der letzte Kristall verschwindet. Ihr Verlauf beweist, dass unterhalb 100° sich keine Verbindung zwischen Phosphor und Schwefel bildet. Der eutektische Punkt entspricht einer Temperatur von 9·8° und der Zusammensetzung: 0·228 Schwefel auf 0·772 Phosphor. Die Kurve *PABS'* ist die Schmelzkurve, d. h. die Kurve derjenigen Temperaturen, bei welchen der erste flüssige Tropfen sich bildet: ihr Verlauf beweist das Vorhandensein von Mischkristallen sowohl bei einem Überschuss von Phosphor wie auch von Schwefel. Letztere entsprechen auch der von Berzelius als Verbindung angesehenen Substanz: P_2S_{12}.



(Die hier angeführten Resultate decken sich teilweise mit der grundlegenden Arbeit von Helff (**12**, 196), deren Ergebnisse leider dem Verf. unbekannt geblieben zu sein scheinen. Ref.) *Centnerszwer.*

---

20. Studien über die gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten von E. Charabot und J. Rocherolles (Compt. rend. 135. 175—177. 1902). Die Zusammensetzung des Dampfes zweier nicht mischbarer

Flüssigkeiten ist gleich dem Verhältnis der Produkte aus den Dampfdichten in die entsprechenden Partialdrucke der Komponenten. Sind P und P' die Gewichtsmengen der beiden Bestandteile im Destillat, M und M' ihre Molekulargewichte und schliesslich F und F' ihre Partialdrucke bei der Siedetemperatur des Gemenges, so gilt:

$$\frac{P}{P'} = \frac{MF}{M'F'}.$$

Es handelt sich nun in der vorliegenden Abhandlung um die Beantwortung der Frage: wie ändert sich die Zusammensetzung des Destillats: $\frac{P}{P'}$ bei gleichzeitiger Änderung des Gesamtdruckes oder, mit andern Worten, bei der Erhöhung der Siedetemperatur des Gemisches? Die Anwort darauf ist in folgendem empirischen Satz gefunden worden: ist das Verhältnis $\frac{P}{P'}$ kleiner als 1, so wächst es mit der Erhöhung der Siedetemperatur; ist dasselbe Verhältnis grösser als 1, so vermindert es sich in dem Masse, wie die Siedetemperatur steigt.

Beispiele. Limonen und Wasser: bei 57·5° ist $F = 12$ mm, $F' = 132{\cdot}5$ mm, bei 176° ist $F = 760$ mm und $F' = 6880$ mm. Daher $\frac{P}{P'} = 0{\cdot}68$ bei 57·5° und 0·84 bei 176°. Ähnlich berechnet sich für Linalool und Wasser $\frac{P}{P'}$ zu 0·19 bei 86° und zu 0·60 bei 198°. In beiden Fällen ist $\frac{P}{P'} < 1$, und es nimmt auch in der Tat mit der Temperatur zu. Eine Destillation des Linalools mit Wasserdampf ergab folgende Zusammensetzung des Destillats:

Druck = 200 mm	13·2 g Linalool auf 100 g H_2O
„ = 760 mm	22·3 g „ „ 100 g H_2O.

Hingegen wurde bei Destillation des Terpentinöls mit Wasserdampf erhalten:

Druck = 210 mm	123 g Terpentinöl auf 100 g H_2O
„ = 760 mm	102 g „ „ 100 g H_2O.

Eine theoretische Begründung der Regel steht noch aus. *Centnerszwer.*

---

21. Reduktion der Nitroderivate durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart fein verteilter Metalle von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **135**, 225—227. 1902). Analog wie Nitrobenzol (**45**, 711) werden auch andere Nitroderivate durch Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluss des frisch reduzierten Nickels und Kupfers hydrogenisiert:

$C_{10}H_7.NO_2 + 3H_2 = C_{10}H_7.NH_2 + 2H_2O$ bei Gegenwart von *Cu* bei 330—350°
$CH_3NO_2 + 3H_2 = CH_3.NH_2 + 2H_2O$ „ „ „ *Ni* „ 150—180°
$C_2H_5NO_2 + 3H_2 = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$ „ „ „ *Ni* „ 200°.

Bei höhern Temperaturen tritt Ammoniak auf, und es entsteht der entsprechende Kohlenwasserstoff. *Centnerszwer.*

---

22. Über das elektrochemische Äquivalent des Silbers von A. Leduc (Compt. rend. **135**, 237—240. 1902). Verf. studierte den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Masse des durch 1 Coul. niedergeschlagenen Silbers. Seine Ergebnisse lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verminderung der Masse des Niederschlags.

2. Eine Erhöhung der anodischen Stromdichte über 0·002 Amp. pro Kubik-

zentimeter bewirkt die Bildung freier Salpetersäure und einen Verlust an Silber (vgl. Ref. 8).

3. Gegenwart freier Säure vermindert das Gewicht des Niederschlags.

4. Allzu grosse Verdünnung der Silbernitratlösung (unter $^1/_1$-norm.) ist nachteilig.

Beim Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen lässt sich das elektrochemische Äquivalent mit einer Genauigkeit von $^1/_{10000}$ bestimmen.

Centnerszwer.

---

23. Direkte Hydrogenisation der Stickoxyde nach dem Kontaktverfahren von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **135**, 278—281. 1902). Stickstoffoxydul wird vom gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart von frisch reduziertem Nickel schon in der Kälte, in Gegenwart von Kupfer bei 180°, zu Stickstoff reduziert: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$.

Beim Stickstoffoxyd und Stickstoffperoxyd geht die Reduktion weiter: bis zur Bildung des Ammoniaks. *Centnerszwer.*

---

24. Ammoniakverbindungen des wasserfreien Kupferchlorids. Komplexe Radikale des Kupfers mit Ammonium von Bouzat (Compt. rend. **135**, 292—295. 1902). Durch Einwirkung des verflüssigten Ammoniaks auf Kuprichlorid und Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks bei $-30°$ erhält man die Verbindung $CuCl_2 . 6NH_3$; bei 90° ist die Dissoziationsspannung der Verbindung gleich einer Atmosphäre: sie zerfällt dabei in Ammoniak und eine ammoniakärmere Verbindung $CuCl_2 . 4NH_3$. Bei 140° erreicht auch die Dissoziationsspannung der letztern Verbindung den Wert einer Atmosphäre, und es bleibt $CuCl_2 . 2NH_3$ zurück.

Die Bildungswärmen der genannten Verbindungen sind in folgenden Gleichungen ausgedrückt. Die Werte wurden gefunden durch Auflösen der Verbindungen einmal in überschüssigem, wässerigem Ammoniak, zweitens — zwecks Kontrolle — durch Auflösen in verdünnter Salzsäure.

$$CuCl_2(\text{fest}) + 2NH_3(\text{gas}) = CuCl_2 . 2NH_3(\text{fest}) + 191 \text{ kj. } (45{\cdot}6 \text{ Kal.})$$
$$CuCl_2(\text{fest}) + 4NH_3(\text{gas}) = CuCl_2 . 4NH_3(\text{fest}) + 301 \text{ kj. } (72{\cdot}07 \text{ Kal.})$$
$$CuCl_2(\text{fest}) + 6NH_3(\text{gas}) = CuCl_2 . 6NH_3(\text{fest}) + 394 \text{ kj. } (94{\cdot}4 \text{ Kal.})$$

Die Abweichungen der nach zwei Methoden bestimmten Bildungswärmen betragen ungefähr 0·1 Kal. *Centnerszwer.*

---

25. Elektrolyse von Salzgemischen von A. Leduc (Compt. rend. 135, 395—396. 1902). Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz des Salzes eines weniger edlen Metalls zum Silbernitrat die abgeschiedene Silbermenge nicht beeinflusst; zu diesem Zweck wurden in den Stromkreis drei Silbervoltameter eingeschaltet, von denen das eine reines Silbernitrat, dessen Verunreinigungen weniger als 0·0001 betrugen, das zweite Silbernitrat + Kaliumnitrat und das dritte Silbernitrat + Kupfernitrat enthielt. Die Differenz im Gewicht der Niederschläge betrug niemals mehr als 0·001 g auf 27 g Silber. *Centnerszwer.*

---

26. Über einen neuen azidimetrischen Indikator von L. J. Simon (Compt. rend. **135**, 437—439. 1902). Durch trockene Destillation der Weinsäure mit Kaliumbisulfat erhält man eine „Isopyrotritarsäure", deren Eisensalz folgende be-

merkenswerte Eigenschaft besitzt; wendet man ihn als Indikator in der Azidimetrie an, so weist er zweierlei Farbenänderungen, welche sonst der Anwendung zweier verschiedener Indikatoren, z. B. Methylorange und Phenolphthalein, entsprechen. Gegen Phosphorsäure verhält sich z. B. dieser neue Indikator folgendermassen: die saure Lösung ist rosaviolett; fügt man ein Äquivalent Alkali hinzu, wobei bekanntlich Methylorange schon einen Farbenumschlag erfährt, so färbt sich die Lösung in Gegenwart des neuen Indikators orangegelb; fügt man das zweite Äquivalent Alkali hinzu, wobei sich bekanntlich Phenolphthalein färbt, so beobachtet man einen zweiten scharfen Farbenumschlag ins Blassgelbe.

Centnerszwer.

---

27. **Über Kontaktpotentiale** von P. Boley (Compt. rend. **135**, 454—455. 1902). Die elektromotorische Kraft E einer Voltaschen Kette ist bekanntlich (siehe Ostwald, Lehrbuch 2^1, 875):

$$E = M \mid L + L \mid L' + L' \mid M' + M' \mid M,$$

wo M und M' die beiden Metalle, L und L' die Lösungen beider Metallsalze bezeichnen, und $M \mid L$, $L \mid L'$, $L' \mid M$ und $M' \mid M$ die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der Metalle und ihrer Lösungen bedeuten. Macht man die Potentialdifferenz $L' \mid L$ durch Anwendung eines Überschusses des Anions in beiden Lösungen gleich Null, so bekommt man für das gesuchte Kontaktpotential an der Berührungsstelle der beiden Metalle M und M' den Ausdruck:

$$M' \mid M = E - M \mid L - L' \mid M'.$$

In dem besondern Fall, wenn man flüssige Amalgame zweier Metalle anwendet, kann man die beiden Potentialdifferenzen $M \mid L$ und $M' \mid L'$ mittels der kapillaren Steighöhen einzeln messen und auf diese Weise $M' \mid M$ berechnen. Gemessen wurde die elektromotorische Kraft des Elements:

$$Ag \mid {}^1/_1\text{-norm. } H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg.$$

$E = +0{\cdot}002$ Volt, $M \mid L = +0{\cdot}926$ Volt, $L' \mid M' = -0{\cdot}925$ Volt, woraus sich $M' \mid M$ zu $+0{\cdot}001$ Volt berechnet, einer Grösse, welche innerhalb der Fehlergrenzen der Versuchsanordnung liegt. *Centnerszwer.*

Bücherschau.

Traité d'analyse des substances minérales par A. Carnot. Tome II: metalloides 821 S. Paris, Ch. Dunod.

Der erste Band dieses Werkes, der nach Anlage und Charakter an die von Fresenius und Classen erinnert, ist vor einigen Jahren (**26**, 758) angezeigt worden. Das damals ausgesprochene Urteil, dass zwar der technische Teil der Analyse eine sachgemässe und auf eigener ausgedehntester Erfahrung beruhende Darstellung findet, dass aber die wissenschaftliche (und wie hinzugefügt werden muss, sogar die rechnerische) Seite der analytischen Chemie nicht zu ihrem Rechte kommt, muss aufrecht erhalten werden. So wird man mit Erstaunen finden, dass als Verbindungsgewichte für Sauerstoff und Wasserstoff $O = 16$ und $H = 1$ angegeben sind.

Und doch bieten sich die empirisch ermittelten Methoden fast auf jeder Seite zu theoretischer Aufklärung ihrer Ursachen und Bedingungen an. Weshalb z. B. (Seite 285) durch Alkali Preussischblau nur in lösliches Alkaliferrocyanid

und Eisenoxyd verwandelt wird, während durch Quecksilberoxyd alles Eisen in den Niederschlag geht, und Quecksilbercyanid sich in der Lösung findet, ist zwar die alte Chemie nicht imstande zu erklären, wohl aber die neue. *W. O.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der deutschen chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen von F. W. Küster. Vierte, neu berechnete und erweiterte Auflage. 97 S. Leipzig, Veit & Co. 1904. Preis M. 2.—.

In den Spalten dieser Zeitschrift ist das Schicksal dieses Büchleins von seinen ersten Schritten an mit Interesse und Teilnahme verfolgt worden. Der Erfolg, der ihm von vornherein aus ganzem Herzen angewünscht worden war, ist anfangs langsam, später aber immer schneller eingetreten, so dass insbesondere die vorige Auflage in weniger als zwei Jahren vergriffen worden ist, obwohl inzwischen englische und französische Ausgaben veranstaltet wurden. Die Einbürgerung dieses ebenso praktischen wie wissenschaftlichen Büchleins in allen Laboratorien ist demnach nur noch eine Frage kurzer Zeit, und bereits die nächste Chemikergeneration wird aufhören, ihren physikalischen Kollegen durch ungeeignetes Rechenverfahren ein mitleidiges Lächeln zu entlocken. *W. O.*

Malerbriefe. Beiträge zur Theorie und Praxis der Malerei von W. Ostwald. 165 S. Leipzig, S. Hirzel 1904. Preis M. 3.—.

Der Berichterstatter beschränkt sich aus naheliegenden Gründen auf die Nachricht, dass sich in diesem Büchlein allerlei physikalisch-chemische Verhältnisse dargelegt finden, die mit der edlen Kunst der Malerei verbunden und für ihre Ausübung wesentlich sind. Insbesondere findet neben der Technik die physikochemische Theorie der verschiedenen Malverfahren eine eingehende Darstellung, woraus sich die Gesichtspunkte für die Beurteilung des Wertes der einzelnen Verfahren sowohl vom künstlerischen Standpunkte, wie von dem des Besitzers des Kunstwerkes ergeben. *W. O.*

Einführung in die Elektrotechnik. Die Erzeugung starker elektrischer Ströme und ihre Anwendung zur Kraftübertragung von T. Erhard. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. 200 S. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. 4.50.

Die erste Auflage dieses brauchbaren Werkes ist früher (**23**, 576) angezeigt worden; durch das Erscheinen der zweiten hat sich das dort abgegebene günstige Urteil als das weiterer Kreise erwiesen. Es ist somit auch der vorliegenden neuen Auflage ein guter Erfolg vorauszusagen. In der Vorrede bemerkt der Verf., dass er sich dem beginnenden Gebrauche angeschlossen habe, an Stelle von „die Dyne" lieber „das Dyn" zu sagen, entsprechend dem sächlichen Geschlecht der andern Namen für die Masseinheiten. Man kann dies nur billigen und zur Nachahmung empfehlen; ist doch das dreifache Geschlecht der Dingwörter einer der unnützesten und für das Erlernen hinderlichsten Bestandteile der deutschen Sprache.

W. O.

Pflanzenphysiologie. Ein Handbuch der Lehre vom Stoffwechsel und Kraftwechsel in der Pflanze von W. Pfeffer. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Zweiter Band: Kraftwechsel, zweite Hälfte. S. 353—986. Leipzig, W. Engelmann 1904. Preis M. 19.—.

Mit dem vorliegenden starken Bande, den ein Register von fast hundert Seiten beschliesst, hat das wiederholt erwähnte grundlegende Werk, das man ohne Missbrauch des vielbenutzten Wortes als klassisch bezeichnen darf, seinen Abschluss erreicht. Über seinen Charakter und seine Bedeutung braucht nichts mehr gesagt zu werden; es ist die Summe der bisherigen Lebensarbeit eines Mannes, der nicht nur einer der Ersten in seiner Wissenschaft ist, sondern auch den benachbarten Wissenschaften fundamentale Förderung hat zukommen lassen.

Die in diesem Schlussbande enthaltenen Kapitel sind: Allgemeines über Bewegungen. Krümmungsbewegungen; Tropistische Krümmungsbewegungen. Lokomotorische Bewegungen und Plasmabewegungen. Erzeugung von Wärme, Licht und Elektrizität. Ausblick auf die in der Pflanze angewandten energetischen Mittel. Insbesondere die beiden letzten Kapitel beanspruchen das lebhafte Interesse auch des Nichtbotanikers. *W. O.*

Introduction to physical chemistry by James Walker. Third edition. 368 S. London, Macmillan & Co. 1903.

Die zweite Auflage dieses ausgezeichneten Buches ist vor kurzer Zeit (40, 127) angezeigt worden. Dass bereits wieder eine nötig geworden ist, legt ein beredtes Zeugnis davon ab, wie sehr es dem Verf. gelungen ist, gerade die Bedürfnisse des gegenwärtigen Übergangsstudenten zu treffen, indem er im Anschluss an bisherige Vorstellungen die notwendig gewordenen neuen Begriffe sachgemäss und ohne Verzicht auf Genauigkeit entwickelt. Da seitdem auch noch eine deutsche Ausgabe erschienen ist, gestaltet sich dies Werk zu einem der einflussreichsten Hilfsmittel für die Herstellung des neuen Lehr- und Lernzustandes in der Chemie. *W. O.*

Annuaire pour l'an 1904, publié par le bureau des longitudes. 732 + 23 + 53 + 41 S. Paris, Gauthier-Villars.

Dieser Jahrgang enthält, gemäss der seit einigen Jahren eingeführten Regel, die physikalischen und chemischen Tabellen. Die wissenschaftliche Beilage umfasst eine Nachricht über die internationale geodätische Versammlung zu Kopenhagen von Bouquet de la Grye und eine elementare Fluttheorie von Hatt. *W. O.*

Conduction of Electricity through Gases by J. J. Thomson. VI + 566 S. Cambridge, University press 1903.

Dies ist das magnum opus des berühmten Verfassers, in welchem er die Ergebnisse seiner unermüdlichen experimentellen und theoretischen Arbeiten und nicht minder die seiner zahlreichen und hervorragenden Mitarbeiter zu einem übersichtlichen Ganzen zusammenfasst. Es sind fast zwei Dezennien „hard work" darin. Wie immer bei derartigen erheblichen Fortschritten ist zu dem Eifer und Geist des Einzelnen noch eine Reihe glücklicher Fügungen gekommen. Wenn auch vielleicht die Grundzüge der Elektronenlehre, die den Kernpunkt dieser

Forschungen bilden, mittels sachgemässer Bearbeitung der bereits bekannten Erscheinungsgebiete allein hätten entworfen und durchgeführt werden können, so muss doch zugestanden werden, dass die Entdeckungen von Röntgen und Becquerel mit dem ganzen Heer der sich daran schliessenden Forschungen einen wesentlich beschleunigenden Faktor in der ganzen Entwicklung ausgemacht haben. Aber das ist gerade vielleicht die glänzendste Seite dieser Entwicklung, dass der Führer imstande gewesen ist, alle diese neuen und unerwarteten Erweiterungen des Tatsachengebietes im Sinne seiner allgemeinen Auffassung zu verwerten und sie somit in gewissem Sinne zu Bestätigungen der letztern zu machen.

Dem Berichterstatter liegt der Schwerpunkt dieser Angelegenheit in folgendem Umstande. Elektrische Ladungen kennt man bisher nur an Grenzflächen zweier verschiedener Phasen; elektrische Energie ist daher wesentlich eine Oberflächenenergie insofern, als die elektrischen Kraftlinien nirgend anderswo zu enden pflegen, als an solchen Grenzflächen. Nun haben wir in den „Gasionen" zweifellos elektrische Ladungen und somit nach der Analogie Grenzflächen zweier Phasen. Da haben wir denn auch den Beweis für die Existenz von Atomen, pflegt man hierauf zu sagen. Nun ist aber die Dicke der Grenzschicht mit andern Eigenschaften, welche an der Grenze zweier Phasen nachweisbar ist, von den Dimensionen der „Atome", oder vielmehr, man berechnet die letztern aus der Dicke dieser Grenzschicht. Es gehören somit neue Begriffe dazu, um plausibel zu machen, dass Körperchen von dieser Grösse, und sogar zweitausendmal kleinere doch die Eigenschaften einer heterogenen Phase haben können. Dass Heterogenitäten, die der Sitz elektrischer Ladungen sein können, von derartigen Abmessungen existieren, scheint experimentell auf verschiedenen Wegen bewiesen zu sein (wenn auch der Ref. sich der Prüfung der Gedankengänge von seinem Standpunkte aus vorbehält); dass bei der gleichzeitig angenommenen atomistischen Struktur der Elektrizitätsmengen derartigen Körperchen nicht einfach die Eigenschaften elektrisch geladener leitender Kugeln zugeschrieben werden dürfen, ist einleuchtend. So entsteht eine Reihe von Fragen, deren weitere Bearbeitung unzweifelhaft uns eine Menge neuer Kenntnisse und allgemeinerer Anschauungen vermitteln wird.

Es erübrigt noch, den Inhalt des Buches kurz anzugeben. Die 19 Kapitel behandeln: Elektrische Leitung der Gase im normalen Zustande. Eigenschaften eines leitenden Gases. Mathematische Theorie der elektrischen Leitung eines Ionen enthaltenden Gases. Wirkung eines Magnetfeldes auf die Bewegung eines Ions. Bestimmung des Verhältnisses zwischen Ladung und Masse eines Ions. Bestimmung der von einem negativen Ion getragenen Elektrizitätsmenge. Einige physikalische Eigenschaften der Gasionen. Ionisierung durch glühende feste Körper. Ionisierung in Flammengasen. Ionisierung durch Licht; photoelektrische Wirkungen. Ionisierung durch Röntgenstrahlen. Becquerelstrahlen. Funkenentladung. Der elektrische Flammenbogen. Entladung durch Gase bei niedrigen Drucken. Theorie der Entladung durch Vakuumröhren. Kathodenstrahlen. Röntgenstrahlen. Eigenschaften bewegter elektrisierter Körper. Ergänzungen.

W. O.

Über die genauere Zustandsgleichung der Gase. II.

Von

J. B. Goebel.

(Mit 19 Figuren im Text.)

Im ersten Teile[1]) dieser Abhandlung habe ich an einer Reihe von Beispielen gezeigt, dass die Gleichung[2]):

$$p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v-\alpha)^2},$$

worin R, a, α, b_0, b_1 Konstanten bedeuten, zum Ausdruck der Abhängigkeit zwischen dem Druck p, dem Volumen v und der absoluten Temperatur T einer gegebenen Gasmenge innerhalb ganz bestimmter, ausgedehnter Temperatur- und Volumenintervalle sehr gut verwendbar ist. Die Gleichung ist gültig für Kohlensäure, Äthylen, Stickoxydul, Stickstoff, Sauerstoff, Luft, und zwar für Temperaturen, welche gleich oder grösser sind als die kritische Temperatur, und für Volumina, welche grösser sind als $1{\cdot}9\ (b_0 - b_1)p$. Dabei kann der Druck p bis zu 300 und 400 Atmosphären betragen.

Im folgenden soll nun eine ausführlichere Darstellung der hypothetischen Voraussetzungen und mathematischen Entwicklungen gegeben werden, welche zur Gleichung (4):

$$K = \frac{\varepsilon\lambda}{(v - \beta v_m)^2} = \frac{a}{(v-\alpha)^2},$$

und mit Benutzung dieser zu der oben angegebenen Zustandsgleichung führten.

Diese Entwicklungen dürften wohl manche Leser umsomehr interessieren, als über Probleme der Massenanziehung vierten Grades, wie sie hier in Betracht kommen, in den gebräuchlichen Lehrbüchern kaum mehr als allgemeine Andeutungen zu finden sind. Ausserdem erfordert, wie wir sehen werden, die Theorie der unendlichen Systeme diskret verteilter Massen eine eigenartige Behandlung. Besonderes Interesse

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 4, 471 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 4, 489 (1904).

scheint mir in dieser Hinsicht der Grenzübergang vom kontinuierlichen System zum System diskret verteilter Massen zu bieten. Im übrigen sind die zur Verwendung gekommenen Hilfsmittel durchaus elementare.

1. Das Molekülsystem, ein reguläres System von homogenen Massenkugeln.

Denkt man sich die Moleküle eines Gases im Ruhezustande, und nimmt man ferner an, dieselben seien homogene Massenteilchen, welche gleich gross und nach gewissen Symmetriegesetzen gestaltet sind, so wird man sich die Lagerung im Raume dieser in ihrer Gesamtheit dem Gesetze der Diffusion unterliegenden Moleküle, als nach einem ganz bestimmten regulären System erfolgend, vorzustellen haben.

Clausius machte bereits zum Zwecke gelegentlicher Berechnungen die Annahme[1]), die Moleküle eines Gases seien kubisch angeordnet, d. h. sie seien nach drei zueinander senkrechten Hauptrichtungen gelagert, derart, dass die Mittelpunkte von je acht nächstbenachbarten Molekülen, die man sich in einfachster Weise als kleine homogene Massenkugeln vorstellen kann, die Eckpunkte eines Würfels bilden, dessen Seitenlänge gleich der kleinsten Moleküldistanz ist.

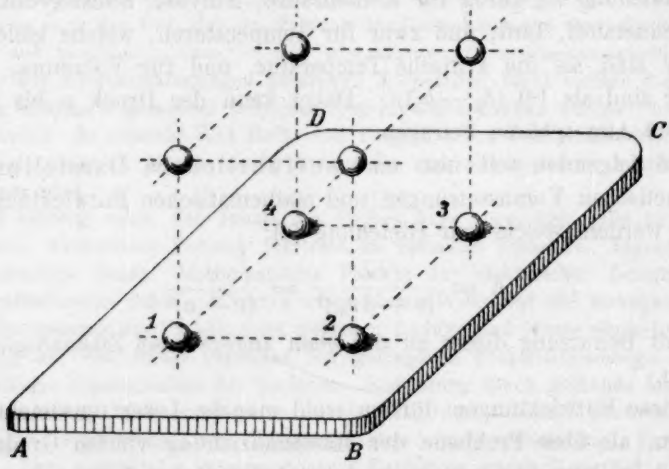


Fig. 1.

Es sei (Fig. 1) $ABCD$ ein kleiner, ebener Teil der Wand des Gefässes, in welchem das Gas enthalten ist. Dann kann man sich vorstellen, dass dieser Wand ein ebenes System von Molekülen (in unserer Figur repräsentiert durch die Kugeln 1, 2, 3, 4) anliegt, über welchem

[1]) Mechanische Wärmetheorie **3**, 246.

ebenen System sich, nach allen Richtungen gehend, das räumliche (kubische) Molekülsystem ausbreitet.

Wir werden später noch auf andere Arten regulärer Verteilung der Moleküle zu sprechen kommen (oktaedrische, tetraedrische Verteilung, § 6); die kubische Verteilung werden wir aber gewissermassen als die normale ansehen und unsere Entwicklungen in erster Linie auf diese Art der Verteilung beziehen.

2. Anziehungsgesetz.

Wir nehmen für unsere Rechnungen an, die unendlich kleinen Massenteilchen, von welchen die Moleküle gebildet werden, seien einer Anziehung vierten Grades unterworfen: die Anziehungskraft sei umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung. Die bereits früher gegebene Definition des Anziehungsgesetzes möge hier nochmals folgen:

Sind in zwei Massenpunkten die Massen m_1 und m_2 konzentriert, und ist die Entfernung derselben gleich r, so ziehen sich die beiden Massenpunkte mit einer Kraft $\varkappa$ an:

$$\varkappa = \varepsilon \frac{m_1 m_2}{r^4}. \tag{25}$$

Hierin ist ε eine von der betrachteten Substanz abhängige Konstante.

3. Anziehung einer homogenen Kugel auf einen äussern Massenpunkt.

Wir wollen nun unter der Voraussetzung, dass das obige Attraktionsgesetz gilt, zunächst die Anziehungskraft berechnen, welche eine homogene Kugel auf einen ausserhalb derselben liegenden Massenpunkt ausübt. Die homogene Kugel K mit dem Mittelpunkt O_K habe den Radius a (Fig. 2); O sei der ausserhalb der Kugel gelegene Punkt, in welchem die Masse m konzentriert ist. Wir wählen das Koordinatensystem so, dass der Punkt O dessen Ursprung wird, und dass die z-Achse durch den Mittelpunkt O_K der Kugel geht.

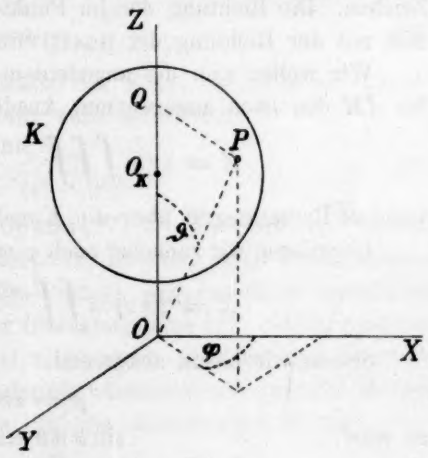


Fig. 2.

P sei irgend ein Punkt der Kugel von den Koordinaten x, y, z. $OP = r$

sei der Radius vektor dieses Punktes, PQ die Senkrechte vom Punkte P auf die z-Achse. Der Winkel, um welchen diese Senkrechte gegen die xz-Ebene geneigt ist, sei gleich φ, der Radius vektor OP schliesse mit der z-Achse den Winkel ϑ ein. Dann lässt sich bekanntlich das dem Punkte P anliegende Volumenelement $d\tau$ wie folgt ausdrücken:

$$d\tau = r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Wird mit γ die Masse der Kugel pro Volumeneinheit bezeichnet, so ist das Massenelement der Kugel:

$$dM = \gamma d\tau,$$

oder:

$$dM = \gamma r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Die nach der z-Achse wirkende Komponente der Anziehung, welche das Massenelement dM der Kugel K auf den Massenpunkt O von der Masse m ausübt, ist nach (25):

$$dZ = \varepsilon \frac{m \, dM}{r^4} \cos\vartheta.$$

Daher ist die Anziehungskraft Z, welche die Kugel K auf den Massenpunkt O ausübt:

$$Z = \varepsilon m \int \frac{dM}{r^4} \cos\vartheta;$$

dieses Integral ist über die ganze Kugel zu erstrecken.

Die sämtlichen im Ausdrucke auf der rechten Seite vorkommenden Grössen einschliesslich des Wertes von $\cos\vartheta$ sind der Natur des Problems entsprechend positiv, es ergibt sich also für Z das positive Zeichen. Die Richtung der im Punkte O angreifend gedachten Kraft Z fällt mit der Richtung der positiven z-Achse zusammen.

Wir wollen nun die angedeutete Integration ausführen. Setzen wir für dM den oben angegebenen Ausdruck ein, so erhalten wir:

$$Z = \varepsilon\gamma m \iiint \frac{\sin\vartheta \cos\vartheta}{r^2} \, dr \, d\vartheta \, d\varphi,$$

welches Raumintegral über die Kugel K zu erstrecken ist.

Integrieren wir zunächst nach φ mit den Grenzen 0 und 2π, so wird:

$$Z = 2\pi\varepsilon\gamma m \iint \frac{\sin\vartheta \cos\vartheta}{r^2} \, dr \, d\vartheta.$$

Setzen wir hierin abkürzend:

$$\mu = \cos\vartheta,$$

so wird:

$$\sin\vartheta \, d\vartheta = -d\mu$$

und:

$$Z = -2\pi\varepsilon\gamma m \iint \frac{\mu}{r^2} \, dr \, d\mu.$$

Die einem festgehaltenen Radius vektor $OS = r$ (Fig. 3) entsprechenden Grenzen für ϑ sind:

$\vartheta = 0$ und: $\vartheta = \vartheta_0$,

wenn hier unter ϑ_0 derjenige Winkel verstanden wird, welchen ein nach einem Oberflächenpunkt S der Kugel K gehender Radius vektor OS mit der z-Achse bildet.

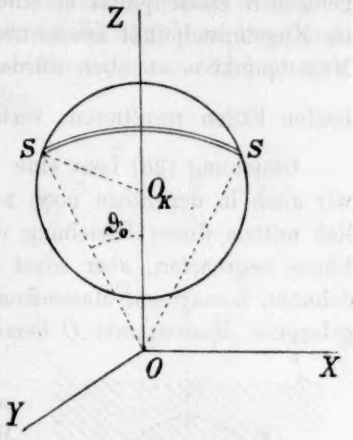


Fig. 3.

Den Grenzen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \vartheta_0$ entsprechen aber die Grenzen $\mu = 1$ und $\mu = \cos \vartheta_0 = \dfrac{c^2 + r^2 - a^2}{2cr}$, in welch letzterer Gleichung a wieder den Radius der Kugel, c die Entfernung des Massenpunktes O vom Kugelmittelpunkt O_K bedeutet.

Die Ausführung der Integration nach μ mit diesen Grenzen ergibt:

$$Z = \pi\varepsilon\gamma m \int \left[1 - \left(\frac{c^2 + r^2 - a^2}{2cr}\right)^2\right] \frac{dr}{r^2}.$$

Diese Gleichung bringt man leicht in die Form:

$$Z = -\frac{\pi\varepsilon\gamma m}{4c^2} \int \left[1 - \frac{2(c^2 + a^2)}{r^2} - \frac{(c^2 - a^2)^2}{r^4}\right] dr.$$

Integriert man nun noch nach r mit den Grenzen $c - a$ und $c + a$, so erhält man nach geeigneten Reduktionen:

$$Z = {}^4/_3 \pi\varepsilon\gamma m \frac{a^3}{c^2(c^2 - a^2)}. \tag{26}$$

Bezeichnet man mit M die Masse der Kugel, so ist $M = {}^4/_3 \pi\gamma a^3$, und man kann die vorige Gleichung auch schreiben:

$$Z = \frac{\varepsilon M m}{c^2(c^2 - a^2)}. \tag{27}$$

Die einfachen Ausdrücke (26) und (27) für die Kraft, mit welcher eine homogene Kugel einen Massenpunkt anzieht, unter der Annahme, dass eine Attraktion vierten Grades besteht, sind bereits in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Aus der Gleichungsform (27) erhellt zunächst, dass hier die Masse M der Kugel nicht mehr, wie bei der Newtonschen Attraktion, im Kugelmittelpunkt konzentriert gedacht werden kann, für welchen Fall man nach (25) die Anziehungskraft hat:

$$Z = \frac{\varepsilon M m}{c^4},$$

d. h. eine Kugel von der Masse M übt auf einen ausserhalb derselben gelegenen Massenpunkt m eine grössere Anziehungskraft aus als eine im Kugelmittelpunkt konzentriert gedachte Masse M auf den gleichen Massenpunkt m ausüben würde; die Anziehungskräfte Z, welche in den beiden Fällen resultieren, verhalten sich wie $1 : 1 - \frac{a^2}{c^2}$.

Gleichung (26) lässt eine interessante Anwendung zu, auf welche wir auch in der Folge noch zurückkommen werden. Man kann nämlich mittels dieser Gleichung die Anziehung eines einseitig von einer Ebene begrenzten, aber sonst nach allen Richtungen unendlich ausgedehnten, homogenen Massenkontinuums auf einen ausserhalb desselben gelegenen Massenpunkt O berechnen.

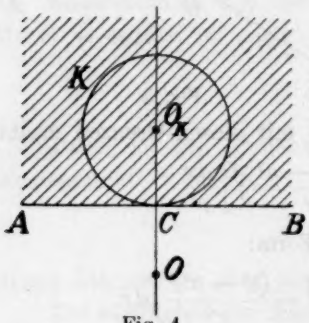


Fig. 4.

Es sei (Fig. 4) AB die Spur der senkrecht zur Zeichnungsebene gedachten Begrenzungsebene; den unendlichen Raum oberhalb dieser Ebene denken wir uns mit Masse von der spezifischen Dichte γ ausgefüllt, unterhalb dieser Ebene liege im Abstande $CO = p$ von derselben der Punkt O, in welchem die Masse m konzentriert sei.

Statt des unendlichen mit Masse ausgefüllten Raumes denken wir uns zunächst eine Kugel K vom Radius a, welche die Ebene AB im Punkte C berührt; der Mittelpunkt O_K dieser Kugel liegt auf der Verlängerung des Lotes OC.

Bezeichnen wir wieder mit c die Entfernung der Punkte O und O_K, so haben wir nach (26) zur Berechnung der Anziehungskraft, welche die durch die Kugel K abgegrenzte Masse auf den ausserhalb derselben liegenden Massenpunkt O ausübt, die Gleichung:

$$Z = {}^4\!/_3 \frac{\pi \varepsilon \gamma m a^3}{c^2 (c+a)(c-a)},$$

oder auch:

$$Z = {}^4\!/_3 \frac{\pi \varepsilon \gamma m}{p} \frac{1}{\left(1+\frac{p}{a}\right)^2 \left(2+\frac{p}{a}\right)}.$$

Wird $a = \infty$, d. h. geht die Kugel in einen durch eine Ebene begrenzten unendlichen Raum über, so wird sehr einfach:

$$Z = {}^2\!/_3 \frac{\pi \varepsilon \gamma m}{p}. \tag{28}$$

4. Anziehung zweier homogener Kugeln.

Nunmehr lässt sich auch ohne Schwierigkeit die Anziehung berechnen, welche zwei homogene Kugeln aufeinander ausüben. Der Gang der Rechnung ist ein ganz ähnlicher wie derjenige, auf welchem die vorhergehenden Resultate gewonnen wurden.

Es seien (Fig. 5) K_1 und K_2 die beiden Kugeln, M_1 und M_2 deren Massen, O_1 und O_2 deren Mittelpunkte, $O_1 O_2 = c$ die Mittelpunktsentfernung, a und b die Radien der beiden Kugeln. Wir legen den Ursprung des Koordinatensystems nach O_1; die Gerade $O_1 O_2$ falle mit der z-Achse zusammen. Im übrigen mögen wieder, mit Hinsicht auf die Kugel K_2, dieselben Bezeichnungen gelten, wie wir sie oben mit Hinsicht auf die Kugel K gewählt hatten.

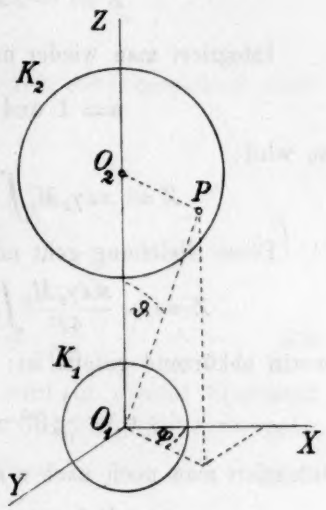


Fig. 5.

Nach Gleichung (27) zieht die Kugel K_1 irgend ein Massenelement dM_2 der Kugel K_2, welches vom Mittelpunkt O_1 den Abstand r hat, mit einer Kraft an von der Komponente:

$$dZ = \frac{\varepsilon M_1 dM_2}{r^2 (r^2 - a^2)} \cos\vartheta.$$

Die Summe aller Komponenten dZ, d. h. die Anziehungskraft Z der beiden Kugeln wird sich demnach darstellen als:

$$Z = \varepsilon M_1 \int \frac{dM_2}{r^2 (r^2 - a^2)} \cos\vartheta.$$

Dieses über die Kugel K_2 zu erstreckende Integral ist in ganz gleicher Weise zu behandeln wie im vorigen Paragraphen das Integral:

$$\int \frac{dM}{r^4} \cos\vartheta.$$

Es wird zunächst wieder zu setzen sein, wenn γ_2 die spezifische Masse der Kugel K_2 ist:

$$dM_2 = \gamma_2 r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi,$$

so dass das Integral in das über die Kugel K_2 zu erstreckende Raumintegral übergeführt wird:

$$Z = \varepsilon \gamma_2 M_1 \iiint \frac{\sin\vartheta \cos\vartheta}{r^2 - a^2} \, dr \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Integriert man zunächst nach φ mit den Grenzen 0 und 2π, so wird

$$Z = 2\pi\varepsilon\gamma_2 M_1 \iint \frac{\sin\vartheta\,\cos\vartheta}{r^2 - a^2}\,dr\,d\vartheta,$$

oder wenn hierin $\cos\vartheta = \mu$ gesetzt wird:

$$Z = -2\pi\varepsilon\gamma_2 M_1 \iint \frac{\mu}{r^2 - a^2}\,dr\,d\mu.$$

Integriert man wieder nach μ mit den Grenzen

$$\mu = 1 \text{ und } \mu = \frac{1}{2cr}(c^2 + r^2 - b^2),$$

so wird:

$$Z = \pi\varepsilon\gamma_2 M_1 \int \left[1 - \left(\frac{c^2 + r^2 - b^2}{2cr}\right)^2\right] \frac{dr}{r^2 - a^2}.$$

Diese Gleichung geht nach einigen Umformungen über in:

$$Z = -\frac{\pi\varepsilon\gamma_2 M_1}{4c^2} \int \left[1 + \frac{\alpha}{r^2 - a^2} - \frac{(c^2 - b^2)^2}{a^2}\,\frac{1}{r^2}\right] dr,$$

worin abkürzend gesetzt ist:

$$\alpha = \frac{1}{a^2}[c^2 - (a+b)^2][c^2 - (a-b)^2].$$

Integriert man noch nach r mit den Grenzen $c - b$ und $c + b$, so wird:

$$Z = \frac{\pi\varepsilon\gamma_2 M_1}{4c^2}\left[2b\left(1 - \frac{c^2 - b^2}{a^2}\right) - \frac{\alpha}{2a}\log\frac{c^2 - (a+b)^2}{c^2 - (a-b)^2}\right].$$

Berücksichtigt man nun, dass:

$$M_2 = \frac{4}{3}\pi\gamma_2 b^3, \text{ also: } \pi\gamma_2 = \frac{3M_2}{4b^3},$$

und setzt für α wieder den obigen Ausdruck ein, so gelangt man schliesslich auf die verhältnismässig einfache Gleichungsform:

$$Z = \frac{3}{2}\,\frac{\varepsilon M_1 M_2}{abc^2\omega^2}\left[\left(1 - \frac{\omega}{2}\right)\omega + (1-\omega)\log(1-\omega)\right], \tag{29}$$

worin bedeutet:

$$\omega = \frac{4ab}{c^2 - (a-b)^2}. \tag{30}$$

Setzt man an die Stelle von $\log(1-\omega)$ die betreffende unendliche Reihe, so erhält man noch übersichtlicher:

$$Z = \frac{3}{2}\,\frac{\varepsilon M_1 M_2}{abc^2}\left(\frac{1}{2.3}\,\omega + \frac{1}{3.4}\,\omega^2 + \frac{1}{4.5}\,\omega^3 + \cdots\right). \tag{31}$$

Für den Fall der Berührung der beiden Kugeln ($c = a + b$) wird nach (30) $\omega = 1$, und da für diesen Fall der Wert der im Ausdruck (31) als Faktor auftretenden unendlichen Reihe gleich $^1/_2$ ist, so wird hier:

$$Z = \frac{3}{4} \frac{\varepsilon M_1 M_2}{ab(a+b)^2}. \tag{32}$$

Gleichung (31) nimmt für den speziellen Fall, dass die beiden Kugeln den gleichen Radius haben, eine etwas einfachere Gestalt an. Setzt man in (30) $b = a$, so wird zunächst:

$$\omega = \frac{4a^2}{c^2},$$

oder auch, wenn der Durchmesser $2a$ der Kugeln mit D bezeichnet wird:

$$\omega = \left(\frac{D}{c}\right)^2.$$

Man kann also in (31) setzen:

$$ab = a^2 = \frac{1}{4} c^2 \omega$$

und erhält schliesslich:

$$Z = 6 \frac{\varepsilon M_1 M_2}{c^4} \left[\frac{1}{2.3} + \frac{1}{3.4}\left(\frac{D}{c}\right)^2 + \frac{1}{4.5}\left(\frac{D}{c}\right)^4 + \cdots\right]. \tag{33}$$

Für zwei sich berührende Kugeln wird in diesem Spezialfall $c = D$, und man hat (wie auch bereits aus Gleichung (32) hervorgeht, wenn man in derselben $b = a = \frac{c}{2}$ setzt):

$$Z = 3 \frac{\varepsilon M_1 M_2}{c^4}, \tag{34}$$

d. h. die Anziehungskraft ist in diesem Falle dreimal so gross wie in dem Falle, dass die Massen der Kugeln in den Mittelpunkten konzentriert sind.

Aus Gleichung (32) erhellt ohne weiteres, dass die Anziehungskraft Z auch für den Fall der Berührung der beiden Kugeln endlichen Wert behält. Von besonderm Interesse ist, dass sie auch dann noch endlich bleibt, wenn die eine der beiden Kugeln unendlich gross wird, d. h. wenn es sich um die Anziehung handelt, welche ein durch eine Ebene AB (Fig. 6) begrenztes unendliches Massenkontinuum K_2 auf eine diese Ebene berührende Kugel ausübt.

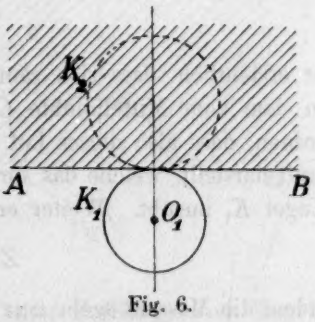


Fig. 6.

Denken wir uns zunächst an Stelle des Kontinuums die (in der Figur punktiert angedeutete) Kugel K_2, und nehmen wir an, die beiden Kugeln K_1 und K_2 von den Radien a und b seien von gleicher spezi-

fischer Masse γ, so können wir in (32) setzen:

$$M_1 = \frac{4}{3}\pi\gamma a^3, \qquad M_2 = \frac{4}{3}\pi\gamma b^3$$

und es wird:

$$Z = \frac{4}{3}\,\frac{\varepsilon\,\pi^2\gamma^2 a^2}{\left(1+\frac{a}{b}\right)^2}.$$

Wenn b unendlich gross wird, so geht diese Formel über in:

$$Z = \frac{4}{3}\,\varepsilon\,\pi^2\gamma^2 a^2. \tag{35}$$

Die Anziehungskraft Z, welche das unendliche Massenkontinuum K_2 auf die Kugel K_1 ausübt, ist hiermit nach Grösse und Richtung bekannt. Die Richtungslinie der Kraft Z fällt mit der Senkrechten aus dem Kugelmittelpunkte O_1 auf die Ebene AB zusammen.

Denken wir uns an Stelle des Kontinuums K_2 ein den gleichen Raum erfüllendes unendliches System kubisch verteilter Massenkugeln (Fig. 7), welche von gleicher Grösse sind wie die die Ebene AB anderseits berührende Kugel K_1, und zwar derart, dass die letztere Kugel als zu jenem unendlichen System gehörig betrachtet werden kann, so

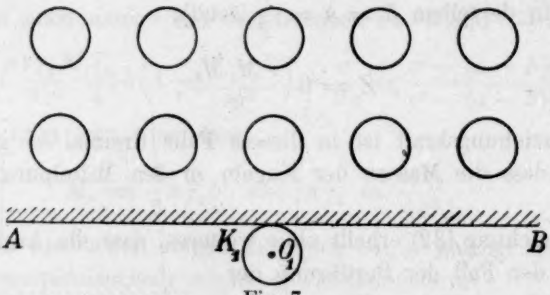


Fig. 7.

ist ersichtlich, dass sich sämtliche Kugeln in vollkommener Symmetrie zu dem vom Mittelpunkte O_1 auf die Ebene AB gefällten Lote einordnen, dass also dieses Lot wieder die Richtungslinie der Anziehungskraft darstellt, welche das unendliche System von Massenkugeln auf die Kugel K_1 ausübt. Weiter erhellt, dass diese Anziehungskraft:

$$Z' < \frac{4}{3}\,\varepsilon\,\pi^2\gamma^2 a^2,$$

indem die Massenkugeln nur einen Teil des unendlichen Kontinuums K_2 ausmachen, für welches wir berechneten:

$$Z = \frac{4}{3}\,\varepsilon\,\pi^2\gamma^2 a^2.$$

Es ist also hiermit bereits bewiesen, dass ein unendliches System diskret verteilter Massenkugeln, wie das in Fig. 7 dargestellte, auf die Kugel K_1 eine Anziehungskraft von endlicher Grösse ausübt. Der Beweis erstreckt sich auch auf den Fall, dass wir die sämtlichen Kugeln bis zur Berührung zusammenrücken lassen. — Denken wir uns die Massen aller Kugeln des Systems Fig. 7 in den Kugelmittelpunkten konzentriert, so werden nach Gleichung (33) die von den einzelnen Kugeln herrührenden Anziehungskomponenten ΔZ verkleinert.

Es wird also die Anziehungskraft Z'', welche ein solches System von Massenpunkten auf den Massenpunkt O_1 ausübt, kleiner sein als die Kraft Z', welche das entsprechende System von Massenkugeln auf die Kugel K_1 ausübt: auch Z'' ist von endlicher Grösse.

Dieses Resultat lässt sich bereits aus Gleichung (28) ableiten.

5. Anziehungskraft, welche ein durch eine Ebene begrenztes unendliches Massenkontinuum auf einen in dieser Ebene liegenden (isolierten) Massenpunkt ausübt.

Bei den allgemeinen Entwicklungen in § 3 ergab sich nebenbei das bemerkenswerte Resultat, dass die Anziehungskraft Z, welche das auf einer Seite einer Ebene liegende unendliche Massenkontinuum auf einen ausserhalb liegenden Massenpunkt O ausübt, mittels einer ganz einfachen Formel berechnet werden kann [Gleichung (28), Fig. 4].

Wir wollen nun den Fall betrachten, dass der angezogene Massenpunkt O nicht mehr ausserhalb des Massenkontinuums, sondern in der Begrenzungsebene AB desselben liegt (Fig. 8); dabei soll aber vorausgesetzt werden, dass die nächste Umgebung des Punktes O frei von Masse ist, derart, dass dieser Punkt gewissermassen isoliert in einer Aushöhlung von endlichen Dimensionen sich befindet. Wir wollen für drei Spezialfälle dieser Art die Anziehungskraft des unendlichen Massenkontinuums auf den Massenpunkt O wirklich berechnen.

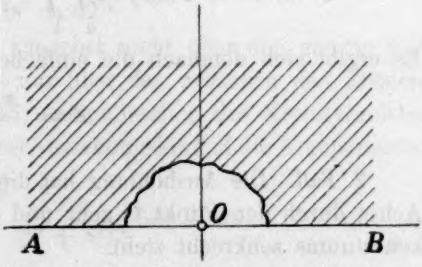


Fig. 8.

1. Fall. Die Aushöhlung hat die Form einer Halbkugel vom Kugelmittelpunkt O und vom Radius a.

Es sei wieder γ die spezifische Dichte des Massenkontinuums, m die Masse des Punktes O, ε die spezifische Anziehung. Wir wählen

auch hier wieder den Punkt O, Fig. 9, zum Ursprung des Koordinatensystems und die durch O zur Ebene AB gehende Senkrechte als z-Achse.

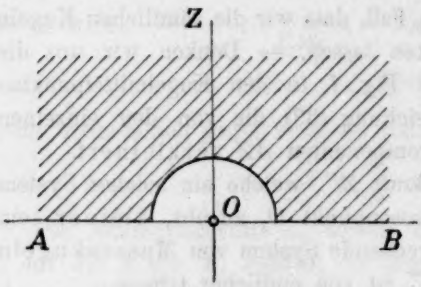


Fig. 9.

Behält man die frühern Bezeichnungen bei (vgl. Fig. 2) und berücksichtigt, dass für das Massenkontinuum bezüglich der z-Achse vollkommene Symmetrie besteht, so ergibt sich für die Anziehungskraft (deren Richtungslinie mit der z-Achse zusammenfällt) die Gleichung:

$$Z = \varepsilon \gamma m \int \frac{d\tau}{r^4} \cos \vartheta ,$$

welches Integral über das unendliche Massenkontinuum, ausschliesslich der kalbkugelförmigen Aushöhlung, zu erstrecken ist.

Setzen wir wieder für das Raumelement:

$$d\tau = r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi ,$$

so erhalten wir mit Berücksichtigung der verschiedenen Grenzen das Raumintegral:

$$Z = \varepsilon \gamma m \int_a^{\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{\sin \vartheta \cos \vartheta}{r^2} \, dr \, d\vartheta \, d\varphi ,$$

oder $\cos \vartheta = \mu$ gesetzt und nach φ integriert:

$$Z = -2\pi \varepsilon \gamma m \int_a^{\infty} \int_1^0 \frac{\mu}{r^2} \, dr \, d\mu = \pi \varepsilon \gamma m \int_a^{\infty} \frac{dr}{r^2} .$$

Es ergibt sich demnach die einfache Beziehung:

$$Z = \frac{\pi \varepsilon \gamma m}{a} . \tag{36}$$

2. Fall. Die Aushöhlung hat die Form eines Kreiszylinders, dessen Achse durch den Punkt O geht und zur Begrenzungsebene des Massenkontinuums senkrecht steht.

Fig. 10 stellt die Aushöhlung im Aufriss, Fig. 11 stellt dieselbe im Grundriss dar. Wir wählen den Punkt O zum Ursprung des Koordinatensystems und die Achse des Kreiszylinders zur z-Achse. Der Radius OC der zylindrischen Aushöhlung sei gleich a, die Tiefe CD derselben gleich b; P sei irgend ein Punkt des Massenkontinuums von den Koordinaten x, y, z. Wir bezeichnen hier nicht den Radius vektor dieses Punktes, sondern die Projektion OP des Radius vektor auf die

xy-Ebene (Fig. 11) mit r. Der Winkel, welchen diese Projektion mit der x-Achse bildet, sei φ.

Der Punkt P erscheint also durch die drei Grössen φ, r und z bestimmt. Behält man im übrigen die frühern Bezeichnungen bei (vgl. § 3, Fig. 2), so ist zunächst:

$$\cos\vartheta = \frac{z}{\sqrt{r^2+z^2}}.$$

Wegen der vollkommenen Symmetrie des Massenkontinuums mit Hinsicht auf die z-Achse ergibt sich sodann die Anziehungskraft desselben auf den Massenpunkt O:

$$Z = \varepsilon\gamma m \int \frac{d\tau}{(r^2+z^2)^2} \frac{z}{\sqrt{r^2+z^2}}.$$

Dieses Integral ist über das ganze Massenkontinuum, ausschliesslich der zylindrischen Aushöhlung zu erstrecken. Für das Raumelement hat man hier den einfachen Ausdruck:

Fig. 10.

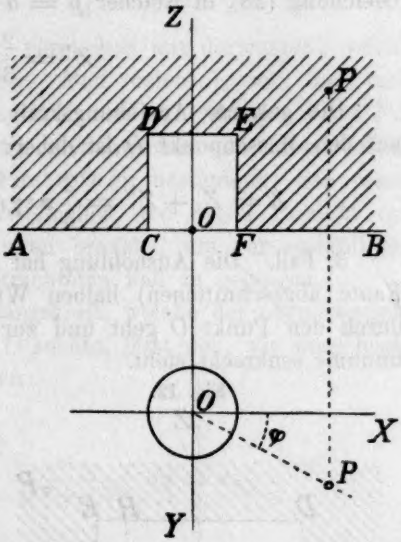


Fig. 11.

$$d\tau = r\,d\varphi\,dr\,dz,$$

so dass man zu folgendem Raumintegral für Z gelangt:

$$Z = \varepsilon\gamma m \iiint \frac{rz}{(r^2+z^2)^{3/2}}\,d\varphi\,dr\,dz.$$

Wir dehnen nun das Integral zunächst nicht über den ganzen mit Masse erfüllten Raum aus, sondern nur über den zwischen den Ebenen $z = o$ und $z = b$ liegenden Raum, ausschliesslich des Kreiszylinders.

Dieser Raum liefert zur gesamten Anziehungskraft Z die Komponente:

$$Z' = \varepsilon\gamma m \int_o^{2\pi}\int_a^{\infty}\int_o^{b} \frac{rz}{(r^2+z^2)^{3/2}}\,d\varphi\,dr\,dz.$$

Integriert man nach φ zwischen den Grenzen o und 2π und setzt vorübergehend $r^2 = u$, $z^2 = v$, so wird:

$$Z' = \frac{1}{2}\pi\varepsilon\gamma m \int_{a^2}^{\infty}\int_o^{b^2} \frac{du\,dv}{(u+v)^{3/2}} = \frac{1}{3}\pi\varepsilon\gamma m \int_{a^2}^{\infty}\left[\frac{1}{u^{3/2}} - \frac{1}{(u+b^2)^{3/2}}\right]du,$$

daher:

$$Z' = \frac{2}{3}\pi\varepsilon\gamma m\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\sqrt{a^2+b^2}}\right).$$

Es erübrigt nun noch die Integration über den Raum $z = b$ bis $z = \infty$. Diese Integration liefert zur gesamten Anziehungskraft nach Gleichung (28), in welcher $p = b$ zu setzen ist, die Komponente:

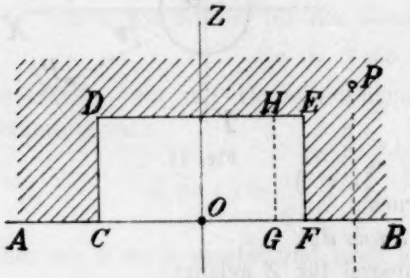
$$Z'' = \frac{2}{3}\pi\varepsilon\gamma m\frac{1}{b}.$$

Die gesamte Anziehungskraft des unendlichen Massenkontinuums auf den Massenpunkt O ist daher:

$$Z = Z' + Z'' = \frac{2}{3}\pi\varepsilon\gamma m\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - \frac{1}{\sqrt{a^2+b^2}}\right). \tag{37}$$

3. Fall. Die Aushöhlung hat die Form eines (senkrecht zu einer Kante abgeschnittenen) halben Würfels, dessen Hauptsymmetrieachse durch den Punkt O geht und zur Begrenzungsebene des Massenkontinuums senkrecht steht.

Fig. 12.



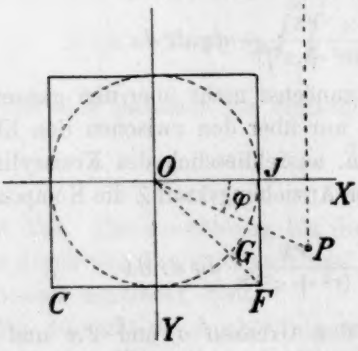


Fig. 13.

Fig. 12 stellt die Aushöhlung im Aufriss, Fig. 13 stellt dieselbe im Grundriss dar. Wir wählen den Punkt O zum Ursprung des Koordinatensystems, die durch O gehende Hauptsymmetrieachse zur z-Achse. Die x- und y-Achse legen wir so, dass sie ebenfalls den Kanten der Aushöhlung parallel sind. Die quadratische Grundfläche der Aushöhlung habe die Seite $CF = 2a$, die Tiefe $CD = a$. Mit Bezug auf irgend einen Punkt P des Massenkontinuums gebrauchen wir wieder dieselben Bezeichnungen der Bestimmungselemente wie im vorigen Falle.

Denken wir uns an Stelle der parallelepipedischen Aushöhlung, die in derselben eingeschriebene zylindrische Aushöhlung vom Radius a und der Tiefe a (in der Figur durch einen punktierten Kreis angedeutet), so können wir mit Verwendung des für den vorigen Fall erlangten Resultats die Anziehungskraft, welche das Massenkontinuum, ausschliesslich dieser zylindrischen Aushöhlung auf den Massenpunkt O ausübt, sofort angeben. Wir brauchen nur in Gleichung (37) $b = a$

zu setzen und erhalten die Anziehungskraft:

$$Z' = \frac{4}{3}\,\frac{\varepsilon\gamma m}{a}\left(1-\frac{1}{4}\sqrt{2}\right)\pi.$$

Diese Anziehungskraft ist aber, verglichen mit derjenigen, welche wir hier bestimmen wollen, zu gross. Man ersieht jedoch, dass man nur die z-Komponente der Anziehungskraft des im Grundriss mit GFJ, im Aufriss mit $EFGH$ bezeichneten prismatischen (mit Masse erfüllt zu denkenden) Streifens auf den Punkt O zu bestimmen, den resultierenden Betrag Z'' mit 8 zu vervielfachen und dieses Produkt von dem obigen Betrag Z' zu subtrahieren braucht, um zur endgültigen Anziehungskraft Z für den hier betrachteten Fall zu gelangen.

Die z-Komponente der Anziehungskraft, welche der oben bezeichnete Streifen auf den Massenpunkt O ausübt, lässt sich, wie man leicht ersieht, durch das Integral darstellen:

$$Z'' = \varepsilon\gamma m \int_0^{\frac{\pi}{4}} \int_a^{\frac{a}{\cos\varphi}} \int_0^{a} \frac{rz}{(r^2+z^2)^{5/2}}\,d\varphi\,dr\,dz,$$

oder, wenn wieder hierin:

$$u = r^2, \qquad v = z^2$$

gesetzt wird:

$$Z'' = \frac{1}{4}\varepsilon\gamma m \int_0^{\frac{\pi}{4}} \int_{a^2}^{\frac{a^2}{\cos^2\varphi}} \int_0^{a^2} \frac{d\varphi\,du\,dv}{(u+v)^{5/2}}.$$

Die Ausführung dieses Integrals ergibt:

$$Z'' = \frac{1}{6}\,\frac{\varepsilon\gamma m}{a}\left[\left(\frac{5}{6}-\frac{1}{4}\sqrt{2}\right)\pi-\sqrt{2}\right].$$

Es wird daher die gesuchte Anziehungskraft:

$$Z = Z'-8\,Z'' = \frac{4}{3}\,\frac{\varepsilon\gamma m}{a}\left(\frac{\pi}{6}+\sqrt{2}\right). \tag{38}$$

6. Reguläre Systeme diskret verteilter Massenpunkte.

Die regulären Punktsysteme, von welchen hier die Rede ist, kann man sich in folgender Weise entstanden denken.

Man wähle irgend eine endliche Länge, ϱ, als Mass der Entfernung je zweier nächstbenachbarter Punkte des Systems und denke sich um jeden Punkt eine Kugel vom Radius $\frac{\varrho}{2}$ beschrieben. Durch die

verschiedenartige Schichtung dieser Kugeln entstehen die verschiedenen Systeme, die wir hier im Auge haben.

Schichten wir die Kugeln in den verschiedenen durch die Figg. 14 bis 16 angedeuteten Arten: kubisch, oktaedrisch, tetraedrisch, und zwar so, dass die Schichtung nach allen Richtungen bis ins Unendliche fortgesetzt wird, so bilden in den drei Fällen die Kugelmittelpunkte, bzw. ein kubisches, oktaedrisches, tetraedrisches Punktsystem. Es ist vielleicht nicht überflüssig hervorzuheben, dass hier die Kugeln nur als Hilfsmittel zur Fixierung der Lage von Punkten im Raum (der Kugelmittelpunkte) dienen, dass sie also nicht etwa Moleküle darstellen.

Fig. 14.

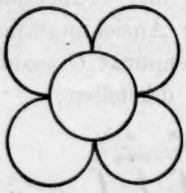


Fig. 15.

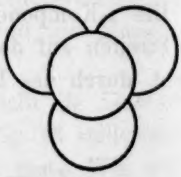


Fig. 16.

Legen wir durch drei nächstbenachbarte Punkte irgend eines dieser Punktsysteme eine Ebene E, so teilt dieselbe das Punktsystem in zwei symmetrische Hälften. Denken wir uns die eine Systemhälfte weggenommen, und betrachten wir die Punkte der verbleibenden Hälfte als Punkte von gleichen Massen m, welche sich nach dem im § 2 dargelegten Gesetze anziehen, so werden die Massenpunkte dieser Hälfte auf irgend einen in der Ebene E liegenden Systempunkt O (von der Masse m) eine gewisse Anziehungskraft ausüben, und man erkennt leicht, dass die Richtungslinie dieser Kraft für alle hier in Betracht gezogenen regulären Punktsysteme senkrecht zur Ebene E steht.

Wir betrachten demnach von den unendlichen Punktsystemen — wie seither bei den kontinuierlichen Massensystemen — nur die auf der einen Seite der Ebene E gelegenen Hälfte. Wir wählen diese Ebene als xy-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems und betrachten die Seite, auf welcher das Punktsystem liegt, als die Seite der positiven z. Wählen wir irgend einen in der xy-Ebene liegenden Systempunkt O als Ursprung des Koordinatensystems, so fällt die Richtungslinie der Kraft Z, mit welcher der Massenpunkt O vom unendlichen Massenpunktsystem angezogen wird, mit der positiven z-Achse zusammen. Wir wollen künftighin ein solches auf einer Seite einer Ebene E liegendes, reguläres Massenpunktsystem, wie es in Fig. 17 dargestellt ist, kurz als ein „z-System“ diskret verteilter Massenpunkte be-

zeichnen. Mit der Bezeichnung „z-“ soll angedeutet werden, dass die Massenpunkte auf der „$+z$-Seite“ der als xy-Ebene gewählten Ebene E liegen.

Wir werden im folgenden die Berechnung der Anziehungskraft Z nur für z-Systeme kubisch verteilter Massen (Punkte, bzw. Kugeln) durchführen (auch für das in Fig. 17 dargestellte z-System wurde kubische Verteilung der Massenpunkte angenommen).

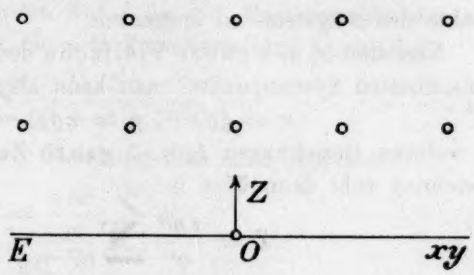


Fig. 17.

Aus der Art der Entwicklungen wird aber ohne weiteres zu ersehen sein, dass auch der Berechnung der Kraft Z für z-Systeme mit oktaedrisch oder tetraedischer Verteilung keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten im Wege stehen.

7. z-System kubisch verteilter Massenpunkte.

Durch jeden Punkt eines z-Systems kubisch verteilter Massenpunkte gehen drei zueinander senkrechte Hauptrichtungsgeraden, derart, dass jede dieser drei Geraden eine unendliche Reihe diskret verteilter, in gleichen Abständen ϱ voneinander liegender Massenpunkte enthält.

Wir wählen die durch den Punkt O des z-Systems, Fig. 17, gehenden Hauptrichtungsgeraden als Koordinatenachsen. Zwei dieser Hauptrichtungsgeraden, die x- und y-Achse, liegen in der Ebene E; mit der dritten Hauptrichtungsgeraden (z-Achse) fällt die Richtungslinie der auf den Massenpunkt O wirkenden Anziehungskraft Z zusammen; die Richtung dieser Kraft soll, wie bereits oben festgesetzt wurde, mit der positiven z-Achsenrichtung übereinstimmen.

Es seien nun x, y, z die Koordinaten irgend eines Massenpunktes P des z-Systems; mit r werde wieder der Radius vektor OP und mit ϑ der Winkel bezeichnet, welchen dieser Radius vektor mit der positiven z-Achse bildet. Bezeichnet man ferner, wie früher, mit ε die spezifische Anziehung und berücksichtigt, dass in jedem Systempunkt die Masse m konzentriert ist, so erhält man zur Berechnung der Anziehungskraft Z die Gleichung:

$$Z = \varepsilon m^2 \sum' \frac{\cos\vartheta}{r^4}$$

oder da:

$$\cos\vartheta = \frac{z}{r};$$

$$Z = \varepsilon m^2 \sum \frac{z}{r^3} = \varepsilon m^2 \sum \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}.$$

In diesen Ausdrücken ist die Summation über die sämtlichen Massenpunkte des z-Systems zu erstrecken.

Nun sind x, y, z ganze Vielfache des Abstandes ϱ zweier nächstbenachbarten Systempunkte; man kann also setzen:

$$x = \xi\varrho, \qquad y = \eta\varrho, \qquad z = \zeta\varrho,$$

in welchen Beziehungen ξ, η, ζ ganze Zahlen bedeuten. Die obige Gleichung geht dann über in:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4} \sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{3/2}}. \tag{39}$$

Es handelt sich also in der Hauptsache um die Ausführung der Summation:

$$\sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{3/2}}, \tag{40}$$

derart, dass für jeden Punkt des z-Systems der Quotient $\frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{3/2}}$ gebildet wird und diese sämtlichen Quotienten addiert werden; ξ, η, ζ sind die Koordinaten irgend eines Systempunktes, gemessen in Längeneinheiten, welche dem Abstande ϱ zweier nächstbenachbarten Systempunkte gleich sind.

Es erweist sich als zweckmässig, bei der Ausführung dieser Summation in folgender Weise vorzugehen. Man teilt zunächst, ausgehend vom Punkte O, das z-System in Zonen ein, sowie es in Fig. 18 durch

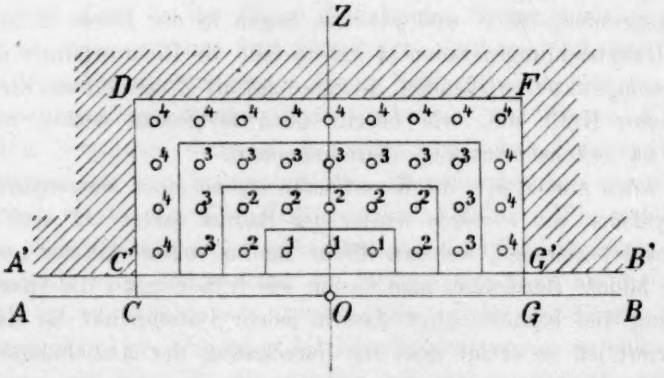


Fig. 18.

die ⊓-förmigen Begrenzungslinien der Zonen im Querschnitt angedeutet ist, derart, dass für jede einzelne Zone bezüglich der z-Achse vollkommene Symmetrie besteht. Die zur ersten, zweiten, dritten . . .

Zone gehörigen Massenpunkte sind mit den Ziffern 1, 2, 3 ... bezeichnet. Die einzelnen Zonen erscheinen gewissermassen hülsenartig übereinander geschoben. Man findet leicht, dass in der ersten Zone 9, in der zweiten 23, in der n-ten $3n^2+5n+1$ Massenpunkte sich befinden. Setzt man die über die n-te Zone erstreckte Summation:

$$\sum \frac{\xi}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{5/2}} \tag{40}$$

gleich ω_n, so kann man nach Gleichung (39) auch schreiben:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4} \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n . \tag{41}$$

Durch die Bezeichnung $\sum_{n=1}^{\infty} \omega_n$ ist hier angedeutet, dass die Summation der Quotienten (40) zonenweise, von der ersten bis zu der in der Unendlichkeit liegenden Zone ausgeführt werden soll.

Für die erste Zone ist:

$$\omega_1 = \frac{1}{1^4} + 4\frac{1}{(2.1^2)^{5/2}} + 4\frac{1}{(3.1^2)^{5/2}}.$$

Für die zweite Zone ist:

$$\omega_2 = \frac{1}{2^4} + 4\frac{2}{(2.2^2)^{5/2}} + 4\frac{2}{(3.2^2)^{5/2}} + \left[\frac{2+1}{(2^2+1^2)^{5/2}} + \frac{2+2.1}{(2^2+2.1^2)^{5/2}} + \frac{2.2+2}{(2.2^2+1^2)^{5/2}}\right].$$

Für die dritte Zone:

$$\omega_3 = \frac{1}{3^4} + 4\frac{3}{(2.3^2)^{5/2}} + 4\frac{3}{(3.3^2)^{5/2}} + \left\{\left[\frac{3+1}{(3^2+1^2)^{5/2}} + \frac{3+2}{(3^2+2^2)^{5/2}}\right] + \left[\frac{3+2.1}{(3^2+2.1^2)^{5/2}} + \frac{3+2.2}{(3^2+2.2^2)^{5/2}}\right] + \left[\frac{2.3+1}{(2.3^2+1^2)^{5/2}} + \frac{2.3+2}{(2.3^2+2^2)^{5/2}}\right]\right\} + 8\frac{3+1+2}{(3^2+1^2+2^2)^{5/2}}.$$

Man findet leicht, dass für die n-te Zone geschrieben werden kann:

$$\left.\begin{aligned} \omega_n = {} & \frac{1}{n^4}\left(1+\frac{4}{2^{5/2}}+\frac{4}{3^{5/2}}\right) \\ & + 4\sum_{i=1}^{n-1}\left[\frac{n+i}{(n^2+i^2)^{5/2}} + \frac{n+2i}{(n^2+2i^2)^{5/2}} + \frac{2n+i}{(2n^2+i^2)^{5/2}}\right] \\ & + 8\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}\frac{n+i+k}{(n^2+i^2+k^2)^{5/2}}. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

In der letztern Doppelsumme sind für i und k nacheinander alle Zahlen der Kombinationen (ohne Wiederholung) von 1, 2 . . . $(n-1)$ zu zweien einzusetzen.

Dass die Anziehungskraft Z, also auch die Summe $\sum_{n=1}^{\infty} \omega_n$ [Gleichung (41)] einen bestimmten endlichen Wert haben muss, haben wir bereits in § 4 gezeigt. Wenn man die Zahlen ω_1, ω_2, ω_3 . . . ω_n berechnet und summiert, so zeigt sich in der Tat, dass die Summe:

$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \cdots \omega_n$$

mit wachsendem n sich einer bestimmten Grenzzahl Ω nähert. In der nachfolgenden Tabelle sind die diesbezüglichen Rechnungsresultate zusammengestellt.

n	ω_n	$\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n$
1	1·963707	1·963707
2	0·601142	2·564649
3	0·278458	2·843307
4	0·158728	3·002035
5	0·102223	3·104258
6	0·071228	3·175486
7	0·052436	3·227922

Mit wachsendem n nähert sich die Summe $\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n$ einer Grenzzahl Ω, so dass $\Omega > 3{\cdot}228$. Eine Fortsetzung der Rechnung in dieser Art erscheint jedoch wegen der stets grösser werdenden Gliederzahl der zur Berechnung der Werte ω_n dienenden Gleichung (42) und wegen der langsamen Konvergenz der Reihe $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \cdots$ untunlich.

Man kann jedoch mit Benutzung einer in § 5 entwickelten Gleichung an die Stelle der in der letzten Kolumne obiger Tabelle stehenden Zahlenreihe leicht eine andere Zahlenreihe setzen, welche viel rascher gegen die gesuchte Grenzzahl Ω konvergiert.

Wir nehmen zu diesem Zwecke an, es werde die Anziehungskraft Z_n, welche die ersten n Zonen auf den Massenpunkt O ausüben, nach der exakten Gleichung berechnet:

$$Z_n = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4} (\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n).$$

Dagegen denken wir uns die fehlende $(n+1)^{\text{te}}$, $(n+2)^{\text{te}}$ . . . bis unendlichste Zone ersetzt durch ein homogenes Massenkontinuum mit Aushöhlung von der Form eines halben Würfels (§ 5, 3).

Um diese Darstellungsart des z-Systems in einem konkreten Falle zu veranschaulichen, wurde in Fig. 18 $n = 4$ angenommen. Für die

ersten vier Zonen erscheinen dort die Massenpunkte in diskreter Verteilung; von $n = 5$ an tritt indessen an die Stelle der Zonen das unbegrenzte (durch Schraffierung angedeutete) Massenkontinuum.

Für das x-System kubisch verteilter Massenpunkte kommt auf ein würfelförmiges Raumelement von der Seite ϱ und vom Volumen ϱ^3 die Masse m; die spezifische Masse γ des unendlichen Kontinuums wird also zu:

$$\gamma = \frac{m}{\varrho^3}$$

anzunehmen sein.

Je grösser für das kombinierte System (Fig. 18) die Zahl n angenommen wird, um so kleiner wird der Fehler sein, welchen man begeht, wenn man in der restlichen $(n+1)^{\text{ten}}$, $(n+2)^{\text{ten}}$ ... Zone nicht diskrete Verteilung der Massenpunkte, sondern gleichmässige Verteilung der betreffenden Massen in den entsprechenden kleinen Würfelräumen voraussetzt.

Was die auszuführenden Rechnungen anbelangt, so ist noch das Folgende zu bemerken. An die Stelle der $(n+1)^{\text{ten}}$, $(n+2)^{\text{ten}}$ ... bis unendlichsten Zone tritt nicht ganz genau das Massenkontinuum, für welches wir früher, Gleichung (38), die Anziehungskraft:

$$Z_k = \frac{4}{3}\frac{\varepsilon\gamma m}{a}\left(\frac{\pi}{6}+\sqrt{2}\right)$$

berechneten: diese Gleichung gilt vielmehr für das in Fig. 18 durch die gebrochene Linie $ACDFGB$ charakterisierte Massenkontinuum; für dieses ist zu setzen:

$$a = \left(n+\frac{1}{2}\right)\varrho.$$

Eigentlich sollte das durch die gebrochene Linie $A'C\,DFG'B'$ (und durch Schraffierung) angedeutete Kontinuum für die Rechnungen in Betracht kommen; indessen ist der Fehler, welcher dadurch entsteht, dass wir an die Stelle des zweiten Kontinuums das erste setzen, wie sich leicht nachweisen lässt, sehr klein. Dies trifft um so mehr zu, je grösser n gewählt wird.

Setzt man in die obige Gleichung für Z_k, für γ und a deren Werte ein, so ergibt sich:

$$Z_k = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4}\,\frac{8}{3}\,\frac{\frac{\pi}{6}+\sqrt{2}}{2n+1}$$

oder, wenn man abkürzend setzt:

$$\omega_k = \frac{8}{3}\,\frac{\frac{\pi}{6}+\sqrt{2}}{2n+1} = \frac{5{\cdot}16749}{2n+1},$$

so wird:

$$Z_k = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4} \omega_k .$$

Die gesamte Anziehungskraft Z des kombinierten Systems ist also:

$$Z = Z_n + Z_k = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4} (\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n + \omega_k) .$$

In der folgenden Tabelle sind für die Zahlen $n = 1$ bis 7 die Werte ω_k und $\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n + \omega_k$ zusammengestellt.

n	ω_k	$\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n + \omega_k$
1	1·7225	3·6862
2	1·0335	3·5982
3	0·7382	3·5815
4	0·5742	3·5762
5	0·4698	3·5740
6	0·3975	3·5730
7	0·3445	3·5724

Wie man sieht, konvergiert die Summe $\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n + \omega_x$ mit wachsendem n rasch gegen eine Grenzzahl Ω; weitere Rechnungen ergaben, dass annähernd:

$$\Omega = 3{\cdot}571$$

gesetzt werden kann. Hiermit erscheint die Aufgabe gelöst: die Anziehungskraft Z zu bestimmen, welche ein x-System kubisch verteilter Massenpunkte auf einen in der xy-Ebene liegenden Systempunkt O ausübt. Es ist diese Anziehungskraft:

$$Z = 3{\cdot}571 \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4} . \tag{43}$$

Denken wir uns die xy-Ebene als ebene Wandfläche, gegen welche der Massenpunkt O infolge anderer Eigenschaften der Materie einen gewissen Druck ausübt, so wird dieser Druck infolge der Massenattraktion um den Betrag Z vermindert. Die Kraft Z verteilt sich auf die Fläche ϱ^2; pro Flächeneinheit wird also der Druck vermindert um den Betrag:

$$K = 3{\cdot}571 \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^6} . \tag{44}$$

In dieser Gleichung kann gesetzt werden:

$$\frac{m}{\varrho^3} = \gamma = \frac{1}{v} \text{ [1)]}, \tag{45}$$

[1)] Für das oktaedrische und tetraedrische System ist:

$$\gamma = \frac{1}{v} = \frac{m}{\varrho^3} \sqrt{2} ,$$

wenn für diese Systeme wieder ϱ die Entfernung zweier nächstbenachbarter Systempunkte, m die Masse eines solchen Punktes bedeutet.

wenn mit γ wieder die im System auf die Volumeneinheit kommende Masse, mit v das mit der Masseneinheit erfüllte Volumen (spezifisches Volumen) bezeichnet wird.

Wegen der ausserordentlichen Kleinheit der molekularen Dimensionen lässt sich in einem mit Gasmolekülen erfüllten endlichen Raum ein Teil desselben, welcher einer kleinen eben gedachten Fläche (Gefässwand) anliegt, als z-System kubisch verteilter Massenpunkte betrachten (Fig. 1).

Man kann daher, wenn mit v das spezifische Volumen des Gases bezeichnet wird, nach (44) schreiben:

$$K = 3{\cdot}571\,\frac{\varepsilon}{v^2}, \tag{46}$$

oder, wenn $3{\cdot}571\,\varepsilon = a$ gesetzt wird:

$$K = \frac{a}{v^2}, \tag{47}$$

d. h. man erhält für K den von van der Waals in seiner Zustandsgleichung verwendeten Ausdruck.

8. z-System kubisch verteilter Massenkugeln.

Denkt man sich in dem in Fig. 17 dargestellten z-System kubisch verteilter Punkte um jeden Punkt eine Kugel vom Radius $\frac{D}{2}$ beschrieben und alle Kugeln mit gleichförmig verteilter Masse erfüllt, so gelangt man zu dem Begriff eines z-Systems kubisch verteilter Massenkugeln; durch Fig. 19 soll ein solches System veranschaulicht werden.

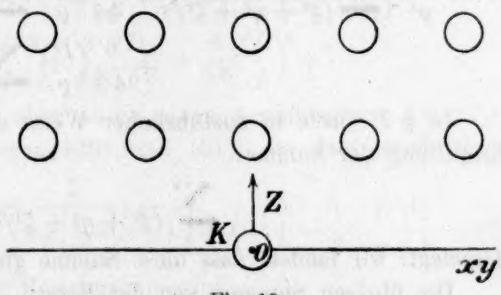


Fig. 19.

Das Problem, welches wir hier behandeln wollen, ist gleicher Art wie das oben für ein z-System kubisch verteilter Massenpunkte gelöste: Wir wollen die Anziehungskraft Z berechnen, welche ein z-System kubisch verteilter Massenkugeln auf eine Systemkugel K ausübt, deren Mittelpunkt O in der xy-Ebene liegt.

Wir wählen wieder die Koordinatenachsen (mit dem Anfangspunkt O) ganz entsprechend wie beim frühern Problem (vgl. die betreffenden Festsetzungen im Eingang von § 7). Es seien hier x, y, z die Koordinaten

des Mittelpunktes P irgend einer Systemkugel, mit r werde der Radius vektor OP bezeichnet.

Diese Kugel, deren Durchmesser gleich D ist, liefert nach Gleichung (33), in welcher $c = r$ zu setzen ist, zur gesamten Anziehungskraft Z die Komponente:

$$\Delta Z = \varepsilon m^2 \left(\frac{1}{r^4} + \frac{6}{3\cdot4}\frac{D^2}{r^6} + \frac{6}{4\cdot5}\frac{D^4}{r^8} + \cdots\right)\frac{x}{r}$$

$$= \varepsilon m^2 \left(\frac{x}{r^5} + \frac{6}{3\cdot4} D^2 \frac{x}{r^7} + \frac{6}{4\cdot5} D^4 \frac{x}{r^9} + \cdots\right).$$

Diese Reihe ist für jede Kugel des x-Systems zu bilden, dann sind die sämtlichen Reihen zu summieren. Wir werden als Resultat eine Gleichung von folgender Form erhalten:

$$Z = \varepsilon m^2 \left(\sum \frac{x}{r^5} + \frac{6}{3\cdot4} D^2 \sum \frac{x}{r^7} + \frac{6}{4\cdot5} D^4 \sum \frac{x}{r^9} + \cdots\right),$$

wobei über sämtliche Kugeln des x-Systems zu summieren ist.

Nun ist: $$r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Die Koordinaten x, y, z sind wieder ganze Vielfache des kleinsten Kugelmittelpunktsabstandes ϱ, so dass wir setzen können:

$$x = \xi\varrho, \qquad y = \eta\varrho, \qquad z = \zeta\varrho,$$

in welchen Ausdrücken ξ, η, ζ in der Weise, wie bereits früher dargelegt wurde, alle möglichen ganzen Zahlen (einschliesslich der Null) sein können. Durch diese Substitutionen geht die obige Gleichung für Z in die folgende über:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4}\left[\sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{5/2}} + \frac{6}{3\cdot4}\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 \sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta)^{7/2}} + \right.$$

$$\left. + \frac{6}{4\cdot5}\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 \sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{9/2}} + \cdots\right]. \tag{48}$$

In § 7 wurde in ausführlicher Weise eine Rechnungsmethode zur Ermittlung der Summe:

$$\sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{5/2}}$$

dargelegt; wir fanden, dass diese Summe gleich 3·571 ist.

Die übrigen Summen von der Form:

$$\sum \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{\nu}},$$

worin also $\nu = {}^7/_2, {}^9/_2 \ldots$ zu setzen ist, lassen sich einfacher ermitteln. Zuerst erkennt man leicht, dass diese Summenzahlen kleiner sind als 3·571, und dass sie mit wachsendem Exponenten ν stetig abnehmen

und sich mehr und mehr dem Werte 1 nähern. Was die numerischen Berechnungen betrifft, so kann man sich hier auf die im vorigen Paragraphen zuerst angewendete Methode der zonenweisen Summation beschränken, indem die Beiträge der Zonen mit zunehmender Entfernung derselben vom Punkte O rasch abnehmen.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Berechnung dieser Summenzahlen für eine Reihe von Werten ν.

$\nu =$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{17}{2}$	$\frac{19}{2}$	$\frac{21}{2}$
$\Sigma \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^\nu} =$	1·580	1·227	1·102	1·048	1·023	1·011	1·006	1·003

Die obige Gleichung für Z kann also geschrieben werden:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4}\left[3{\cdot}571 + \frac{6}{3{\cdot}4}1{\cdot}580\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + \frac{6}{4{\cdot}5}1{\cdot}227\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + \frac{6}{5{\cdot}6}1{\cdot}102\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 + \cdots\right] \quad (49)$$

Diese Gleichung enthält bereits die vollständige Lösung unseres Problems der Berechnung der Anziehungskraft Z für ein x-System kubisch verteilter Massenkugeln. Auf der rechten Seite der Gleichung steht eine unendliche Reihe, deren Konvergenz evident ist; indessen erscheint es mit Hinsicht auf die numerischen Berechnungen wünschenswert, diese Reihe durch geeignete Umformungen zu einer schneller konvergierenden zu machen. Man gelangt auf den zu diesem Ziele führenden Weg, wenn man beachtet, dass die Reihe:

$$3{\cdot}571 + \frac{6}{3{\cdot}4}1{\cdot}580\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + \frac{6}{4{\cdot}5}1{\cdot}227\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + \frac{6}{5{\cdot}6}1{\cdot}102\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 + \cdots$$

sich mit den höhern Potenzen von $\frac{D}{\varrho}$ mehr und mehr der Reihe nähert:

$$A = 1 + \frac{6}{3{\cdot}4}\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + \frac{6}{4{\cdot}5}\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + \frac{6}{5{\cdot}6}\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 + \cdots$$

Diese Reihe lässt sich aber durch einen geschlossenen Ausdruck ersetzen [vgl. die Gleichungen (29) und (31)], so dass geschrieben werden kann:

$$A = 6\left(\frac{\varrho}{D}\right)^6\left\{\left[1-\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2\right]\log\left[1-\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2\right] + \left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4\right\}. \quad (50)$$

Mit Berücksichtigung dieser Beziehungen wird:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4}\left[A + 2{\cdot}571 + \frac{6}{3{\cdot}4}0{\cdot}580\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + \frac{6}{4{\cdot}5}0{\cdot}227\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + \frac{6}{5{\cdot}6}0{\cdot}102\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 \cdots\right]$$

oder auch:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4}\left[A + 2{\cdot}571 + 0{\cdot}290\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + 0{\cdot}0681\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + 0{\cdot}0204\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 + \cdots\right]. \quad (51)$$

eine Gleichung, welche zu Berechnungen vorteilhaft erscheint, da sie ausser dem geschlossenen Ausdruck A eine rasch konvergierende Reihe enthält. Wir setzen für die Folge abkürzend:

$$\varphi = A + 2{\cdot}571 + 0{\cdot}290\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + 0{\cdot}0681\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + 0{\cdot}0204\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 + \cdots, \quad (52)$$

so dass wir einfacher schreiben können:

$$Z = \frac{\varepsilon m^2}{\varrho^4}\varphi. \quad (53)$$

Mit Verwendung dieser Gleichung wollen wir schliesslich noch, genau in gleicher Art, wie am Schlusse des § 7 angegeben, den einem ∞-System kubisch verteilter Massenkugeln entsprechenden Ausdruck für die Druckverminderung K ableiten.

Man erhält, wenn wieder mit v der mit der Masseneinheit (z. B. mit 1 g des betrachteten Gases) erfüllte Raum bezeichnet wird:

$$K = \frac{\varepsilon}{v^2}\varphi. \quad (54)$$

Wir wollen hier noch einige nach Gleichung (52) berechnete Werte von φ für verschiedene Verhältnisse $\frac{D}{\varrho}$ zusammenstellen; es ist für:

$\frac{D}{\varrho}$	0·00	0·20	0·40	0·60	0·80	0·90	1·00
$\varphi =$	3·57	3·60	3·71	3·92	4·34	4·75	5·96

Von besonderm Interesse sind die beiden extremen Fälle. Im Falle $\frac{D}{\varrho} = 0$ ($\varrho = \infty$) können die Massenkugeln wegen ihrer ungemein grossen Entfernung voneinander als Massenpunkte angesehen werden; es wird hier φ gleich der in § 7 berechneten Grenzzahl $\mathfrak{Q}$. Im Falle $\frac{D}{\varrho} = 1$ dagegen erscheinen die Massenkugeln bis zur Berührung genähert.

Die Variation des Koeffizienten φ ist also eine beträchtliche: Für den Fall der Berührung der Kugeln ist φ ungefähr $1^2/_3$ mal so gross wie für den Fall, dass die Kugeln sehr weit voneinander entfernt sind.

9. Näherungsgleichung zur Berechnung des Faktors φ.

Die Gleichungen (53) und (54) enthalten als Faktor die nach Potenzen von $\left(\frac{D}{\varrho}\right)$ fortschreitende unendliche Reihe:

$$\varphi = A + 2{\cdot}571 + 0{\cdot}290\left(\frac{D}{\varrho}\right)^2 + 0{\cdot}0681\left(\frac{D}{\varrho}\right)^4 + 0{\cdot}0204\left(\frac{D}{\varrho}\right)^6 + \cdots,$$

worin für A der Ausdruck (50) zu setzen ist. Wollten wir bei den weitern Entwicklungen diese Reihe verwenden, so wäre offenbar die Gewinnung einfacherer Formeln aussichtslos.

Es liegt hier die Frage nahe: Ist es nicht möglich, die Reihe φ durch einen einfachen geschlossenen Ausdruck zu ersetzen, welcher für die verschiedenen Verhältnisse $\frac{D}{\varrho}$ die Werte φ annähernd richtig wiedergibt? In der Tat lässt sich ohne grosse Schwierigkeit eine Anzahl von Näherungsgleichungen auffinden, welche die verlangte Eigenschaft haben. Unter diesen ist jedoch bei den Entwicklungen, die wir hier im Auge haben, von besonderm Vorteil der folgende Ausdruck, in welchem φ als eine gewisse Funktion von $\left(\frac{D}{\varrho}\right)^3$ erscheint:

$$\varphi = \frac{\lambda}{\left[1-\beta'\left(\frac{D}{\varrho}\right)^3\right]^2}.$$

Die folgenden Darlegungen sollen als nähere Begründung dieser Annahme dienen. Es sei im Raume v ein gewisser Raumteil v_m wirklich mit kubisch verteilten Massenkugeln (Molekülen) vom Durchmesser D und vom kleinsten Mittelpunktsabstand ϱ erfüllt. Sind im Raume v im ganzen n Kugeln, so kann gesetzt werden:

$$v = n\varrho^3.$$

Das Volumen v_m der n Kugeln ist:

$$v_m = n\frac{\pi}{6}D^3,$$

so dass man zu der Relation gelangt:

$$\left(\frac{D}{\varrho}\right)^3 = \frac{6}{\pi}\frac{v_m}{v}. \tag{55}$$

Die obige Gleichung für φ kann demnach geschrieben werden:

$$\varphi = \frac{\lambda}{\left(1-\frac{6}{\pi}\beta'\frac{v_m}{v}\right)^2}$$

oder, wenn man abkürzend setzt:

$$\beta = \frac{6}{\pi}\beta',$$

$$\varphi = \frac{\lambda}{\left(1-\beta\frac{v_m}{v}\right)^2}. \tag{56}$$

In dieser Relation erscheint an Stelle des Verhältnisses $\frac{D}{\varrho}$ das Verhältnis $\frac{v_m}{v}$. Die Gleichung wird infolgedessen auch dann noch verwendbar sein, wenn die Moleküle nur annähernd Kugelgestalt haben sollten, und bei nicht allzugrosser Annäherung der Massenteilchen näherungsweise auch dann noch, wenn die (gleich gross angenommenen) Moleküle irgend eine regelmässige Form haben.

Die für das z-System mit kubisch verteilten[1]) Massenkugeln gültige Gleichung (56) liefert für φ Werte, welche mit den exakten Werten befriedigend übereinstimmen, wenn man setzt:

$$\lambda = 3{\cdot}59\,, \qquad \beta = 0{\cdot}35\,.$$

In der folgenden Tabelle sind zu einer Reihe von Verhältnissen $\frac{D}{\varrho}$, bzw. $\frac{v_m}{v}$ die entsprechenden Werte φ (exakt), berechnet nach Gleichung (52) und φ (angenähert), berechnet nach Gleichung (56), zusammengestellt.

$\frac{D}{\varrho}$	0·00	0·20	0·40	0·60	0·80	0·90	0·95	0·97	1·00
$\frac{v_m}{v}$	0·0000	0·0042	0·0335	0·1131	0·2681	0·3817	0·4489	0·4779	0·5236
φ (exakt)	3·57	3·60	3·71	3·92	4·34	4·75	5·10	5·31	5·96
φ (angen.)	3·59	3·60	3·68	3·90	4·34	4·78	5·05	5·18	5·39

Wie man sieht, ist die Näherungsformel (56) bis zu grosser Annäherung (fast bis zur Berührung) der Systemkugeln verwendbar. Bis zu $\frac{D}{\varrho} = 0{\cdot}95$ beträgt der Fehler, welchen man begeht, wenn man für den exakten Wert φ den mittels der Näherungsformel berechneten annimmt, noch nicht 1%; erst mit $\frac{D}{\varrho} = 0{\cdot}97$ und $\frac{v_m}{v} = 0{\cdot}48$ wird der Fehler etwa $2\frac{1}{2}\%$.

---

[1]) Ganz analoge Entwicklungen, wie die in den §§ 7—9 enthaltenen, welche sich auf z-Systeme mit kubisch verteilten Massenkugeln beziehen, kann man auch für z-Systeme mit oktaedrisch und tetraedrisch verteilten Massenkugeln durchführen. Man gelangt in allen Fällen zu einer Näherungsleichung von der Form (56), in derselben ist zu setzen:

für oktaedrische Verteilung der Massenkugeln	$\lambda = 3{\cdot}04$.	$\beta = 0{\cdot}32$,
für tetraedrische „ „ „	$\lambda = 3{\cdot}38$,	$\beta = 0{\cdot}305$.

Gleichung (55) geht bei diesen Entwicklungen — für das oktaedrische System sowohl wie für das tetraedrische — in die Form über:

$$\left(\frac{D}{\varrho}\right)^3 = \frac{6}{\pi\sqrt{2}}\,\frac{v_m}{v}\,.$$

10. Die allgemeine Zustandsgleichung und die Grenzen ihres Gültigkeitsbereichs.

Schreibt man, wie es bereits im ersten Teil dieser Arbeit geschah, die van der Waalssche Zustandsgleichung in der Form:

$$p = \frac{RT}{v-b} - K, \tag{57}$$

so bedeutet K den Betrag, um welchen der nach aussen wirkende Druck $\frac{RT}{v-b}$ infolge der Molekularattraktion zu vermindern ist.

Betrachtet man die Moleküle als Massenpunkte, so hat man nach Gleichung (46), bzw. (47):

$$K = \frac{3{\cdot}571\,\varepsilon}{v^2} = \frac{a}{v^2},$$

und Gleichung (57) geht, wie bereits früher erwähnt, in die bekannte Form über:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \tag{58}$$

Betrachtet man dagegen die Moleküle als Massenkugeln, so erhält man nach (54) und (56) die (früher mit (4) bezeichnete) Gleichung:

$$K = \frac{\varepsilon\lambda}{(v-\beta v_m)^2}, \tag{59}$$

und Gleichung (57) nimmt die Form an:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\varepsilon\lambda}{(v-\beta v_m)^2}$$

oder auch, wenn man wieder abkürzend setzt:

$$a = \varepsilon\lambda$$
$$\alpha = \beta v_m$$
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v-\alpha)^2}. \tag{60}$$

Für ein λ-System kubisch verteilter Massenkugeln berechneten wir:

$$\lambda = 3{\cdot}59$$
$$\beta = 0{\cdot}35$$

Wir sahen im ersten Teile dieser Abhandlung, dass für sechs gasförmige Stoffe: Kohlensäure, Äthylen, Stickoxydul, Stickstoff, Sauerstoff und Luft, mindestens für Temperaturen, welche grösser sind als die kritische, die Grössen a und α als Konstante betrachtet werden können, dass ferner gesetzt werden kann:

$$b = b_0 - b_1 p,$$

worin b_0 und b_1 Konstante bedeuten. Für die drei ersten der obenge-

nannten Substanzen ist $b_1 = 0$; für die drei letztern fanden wir b_1 gleich einer im Verhältnis zu b_0 sehr kleinen Grösse, etwa $^1/_{2000}\, b_0$.

Als untere Volumengrenze, für welche die Gleichung die Erfahrungsresultate noch richtig wiedergibt, nahmen wir an:

$$v_{min} = 1{\cdot}9\, b. \tag{61}$$

Bis zu diesem Volumen müsste also nach der aufgestellten Hypothese das von den Molekülen wirklich erfüllte Volumen v_m unabänderlich sein.

Das Volumen v_m können wir jetzt, da β bekannt ist, für jede Substanz berechnen; es ist:

$$v_m = \frac{a}{\beta} = \frac{a}{0{\cdot}35}. \tag{62}$$

Gleichung (60) kann anderseits nach unsrer Annahme nur gültig sein bis zu einem gewissen kleinsten Volumen v'_{min}, bei welchem die als homogene Massenkugeln gedachten Moleküle sich berühren. Für dieses Volumen ist in (55) $\frac{D}{\varrho} = 1$ zu setzen, und man hat:

$$\frac{v_m}{v'_{min}} = \frac{\pi}{6} = 0{\cdot}52.$$

Dabei bleibt jedoch noch zu berücksichtigen, dass die Näherungsgleichung (56) nicht wohl bis zu diesem äussersten Fall der Berührung verwendet werden kann (vgl. die betr. Tabelle, § 8). Setzen wir rund:

$$\frac{v_m}{v'_{min}} = \frac{1}{2}, \tag{63}$$

so ergibt sich durch Elimination von v_m aus den Gleichungen (62) und (63)

$$v'_{min} = 5{\cdot}7\, a. \tag{64}$$

Ein Widerspruch zwischen dem Erfahrungsresultat (61) und der Hypothese ist dann nicht vorhanden, wenn:

$$v'_{min} \leqq v_{min}. \tag{65}$$

In der folgenden Tabelle haben wir für die sechs gasförmigen Stoffe die nach den Gleichungen (62), (61) und (64) berechneten Werte v_m, v_{min} und v'_{min} zusammengestellt.

Für Stickstoff, Sauerstoff und Luft wurden in (61) die bezüglichen kleinsten Werte b, nämlich 0·00211, 0·00179, 0·00203 (für $p =$ 300 Atm., vgl. die betreffenden Tabellen) eingesetzt, für welche die Zustandsgleichung (60) noch genau gültig ist.

	CO_2	C_2H_4	N_2O	N_2	O_2	Luft
v_m	= 0·00126	0·00194	0·00126	0·00194	0·00171	0·00186
v_{min}	= 0·00452	0·00625	0·00452	0·00401	0·00340	0·00386
$v'_{min.}$	= 0·00220	0·00374	0·00220	0·00388	0·00342	0·00371

Die Bedingung (65) ist also durchweg erfüllt. Während aber für die drei ersten Stoffe das minimale Volumen v_{min}, für welches die Zustandsgleichung noch gilt, erheblich grösser ist als das Volumen v'_{min}, bei welchem die Massenkugeln des betreffenden z-Systems fast bis zur Berührung genähert erscheinen, sind für die drei letzten Stoffe diese beiden Volumina nahezu gleich.

Die Weiterführung dieser Rechnungen auch für andere Gase, mit Benutzung möglichst umfangreicher Beobachtungsreihen, würde in mehrfacher Hinsicht Interesse bieten.

Es könnte dann u. a. auch ermittelt werden, ob und inwieweit die einfache Beziehung (15):

$$a = \frac{c}{M} = \frac{0{\cdot}01917}{M},$$

welche innerhalb des Intervalls der Molekulargewichte von $M = 28$ bis $M = 44$ gute Dienste leistete, auch für Stoffe anwendbar ist, deren Molekulargewicht nicht zwischen diesen beiden Grenzen liegt; für Wasserstoff mit dem exzeptionell kleinen Molekulargewicht 2 erscheint dies zweifelhaft.

Für gasförmige Stoffe, deren Molekulargewicht innerhalb des Intervalls zwischen 28 und 44 oder in dessen Nähe liegt, und bei welchen infolge von Temperatur- und Volumenänderungen Dissoziationserscheinungen nicht auftreten, dürfte sich die Zustandsgleichung wohl ganz nach der Analogie der angegebenen Gleichungen bilden lassen.

11. Numerische Berechnung der spezifischen Anziehung ε für einige Stoffe.

Nehmen wir mit Hinsicht auf die Grundgleichung (25):

$$\varkappa = \varepsilon \frac{m_1 m_2}{r^4}$$

als Einheit der Massen m das Gramm, als Einheit der Entfernungen r das Zentimeter an, und setzen wir fest, dass die spezifische Anziehung ε in Kilogrammen ausgedrückt werden soll, so bedeutet in Formel (59):

$$K = \frac{\varepsilon \lambda}{(v - \beta v_m)^2},$$

K die Druckverminderung in kg, welche auf 1 qcm entfällt, wenn mit v das Volumen von 1 g des Gases in ccm bezeichnet wird.

Wir wollen nun unsere Zustandsgleichung zunächst in folgender Weise schreiben:

$$p' = \frac{RT}{v' - b} - \frac{a}{(v' - \alpha)^2},$$

in welcher Formel durch spezielle Bezeichnungen p' und v' angedeutet werden soll, dass Druck und Volumen in den üblichen van der Waalsschen Einheiten (Atmosphäre und Volumen der betreffenden Gasmenge bei 0° und 1 Atm. Druck) zu messen sind. Wollen wir die in der Zustandsgleichung auftretende Grösse:

$$K = \frac{a}{(v' - \alpha)^2}$$

mit der oben angegebenen direkt vergleichen, so müssen wir in der Zustandsgleichung die folgenden Einheiten zugrunde legen:

Für die Drucke p: den Druck von 1 kg auf 1 qcm,
für die Volumina v: das Kubikzentimeter und dabei voraussetzen, dass eine Gasmasse von 1 g in Betracht gezogen wird.

Man erkennt leicht, dass man alsdann in der Zustandsgleichung setzen muss:

$$p' = \frac{p}{1{\cdot}0334}, \quad v' = vd,$$

wenn mit d das Gewicht von 1 ccm Gas in g bei 0° bezeichnet wird.

Man gelangt dann zu der folgenden Gleichungsform:

$$p = \frac{1{\cdot}0334\,\frac{RT}{d}}{v - \frac{b}{d}} - \frac{1{\cdot}0334\,\frac{a}{d^2}}{\left(v - \frac{\alpha}{d}\right)^2}$$

und erhält die Beziehung:

$$K = \frac{1{\cdot}0334\,\frac{a}{d^2}}{\left(v - \frac{\alpha}{d}\right)^2},$$

welche mit der Relation:

$$K = \frac{\varepsilon\lambda}{(v - \beta v_m)^2}$$

identisch sein muss. Es ergeben sich demzufolge die beiden Beziehungen:

$$\varepsilon = 1{\cdot}0334\,\frac{a}{\lambda d^2}, \quad v_m = \frac{\alpha}{\beta d}.$$

In denselben können wir noch setzen:

$$d = \frac{M}{22420} \text{ und } a = \frac{0{\cdot}01917}{M},$$

so dass wir erhalten:

$$\varepsilon = \frac{1{\cdot}0334 \,.\, 22420^2}{\lambda}\,\frac{a}{M^2},$$

$$v_m = \frac{22420 \,.\, 0{\cdot}01917}{\beta}\,\frac{1}{M^2}.$$

Nehmen wir für das Molekülsystem die kubische Verteilung an, so ist $\lambda = 3{\cdot}59$, $\beta = 0{\cdot}35$ zu setzen, und es wird:

$$\varepsilon = 10^8 . 1{\cdot}45 \frac{a}{M^2}, \tag{66}$$

$$v_m = \frac{1228}{M^2}. \tag{67}$$

Die Bedeutung der Gleichung (67) wurde bereits früher [Gleichung (16)] dargelegt. Die Gleichung liefert hier v_m, d. h. den in 1 g Gasmasse mit Molekülen erfüllten Raum in ccm.

Nach Gleichung (66) haben wir die spezifische Anziehung ε für einige Stoffe berechnet. Die Daten, welche diesen Rechnungen zugrunde liegen, und die Resultate der letztern sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Substanz	M	R	t_k	p_k (Atm.)	a	ε (kg)
CO	28	0·00367	$-141°$	35	0·00283	523
CO_2	44	0·00368	31°	72	0·00734	550
C_2H_2	26	0·00368	37°	68	0·00807	1731
C_2H_4	28	„	10°	50	0·00917	1696
C_2H_6	30	„	35°	45	0·01203	1933

Die spezifische Anziehung ε scheint demnach für Stoffe, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich sind, nahezu die gleiche zu sein.

Mainz, im April 1904.

Der Ammoniaksodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre.

Von

P. P. Fedotieff.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Das Ammoniaksodaverfahren ist einer der wichtigsten technischen Prozesse der Gegenwart. So wurden im Jahre 1902 von den 1760000 t Soda, welche überhaupt fabriziert wurden, nur noch 150000 t (also weniger als 10%) nach dem alten Le Blanc-Verfahren gewonnen. Obgleich die ersten Versuche der Sodadarstellung mittels Ammoniumbikarbonat in die dreissiger Jahre des vorigen Jahrhunderts fallen, gewann dieses Verfahren seine industrielle Bedeutung doch erst durch die Verbesserungen E. Solvays, dessen Namen der Prozess auch trägt. Der Schöpfer dieses berühmten Verfahrens drückt in seinem „Coup d'oeil retrospectif sur le procédé de soude à l'ammoniaque" auf dem letzten Kongresse in Berlin sich sehr bilderreich aus, indem er sagt, dass in der seit der Begründung der ersten Fabrik verflossenen Zeit sowohl das Verfahren, wie auch sein Schöpfer Greise geworden sind.

Doch trotz dieses Alters des Prozesses haben wir bis jetzt noch nicht seine Theorie. Es gibt nur einige fragmentarische und zufällige Beobachtungen, die ohne streng durchdachten Plan ausgeführt sind[1]). Natürlich stehen die Fabriken im Besitze des umfangreichen experimentellen Materials, aber alles das wird geheimgehalten. Es ist sehr eigentümlich: während an der Ausarbeitung der Theorie des alten Le Blanc-Verfahrens viele hervorragende Chemiker (Dumas, Kolb, Scheurer-Kestner u. a.) teilgenommen haben, hat die theoretische Seite des Ammoniakprozesses keine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Unlängst nur erschien die schöne Abhandlung von Bodländer und Breull, worin die Verfasser aber nur die Energetik des idealen Pro-

[1]) Siehe z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 272. 644 (1874). — Ann. Chim. Phys. (4) **14**, 5. Alle diese nicht zahlreichen Daten kann man im bekannten Lungeschen Handbuch der Sodaindustrie finden.

zesses betrachten[1]). Ich interessierte mich im Gegenteil für die physikalisch-chemische Seite des realen Prozesses, und das ist der Zweck meiner Arbeit.

Wie bekannt, besteht das Ammoniaksodaverfahren in der ihm von Solvay gegebenen Form darin, dass man die mit Kochsalz gesättigte Ammoniaklösung mit Kohlensäure „karbonisiert". Natürlich kann man in Abhängigkeit von den quantitativen Verhältnissen der reagierenden Substanzen die verschiedensten Resultate bekommen.

Die wenigen Forscher, welche sich mit der Untersuchung des Prozesses zu beschäftigen versuchten, benutzten bei ihren Laboratoriumsversuchen dasselbe Mittel: Karbonisation der ammoniakalischen Salzlösung. Kein Wunder, dass sie zu keinem bestimmten Resultate gelangen konnten. Ein neues Beispiel dafür, dass nicht alles, was bei der Arbeit in grossem Massstabe in Fabriken zweckmässig ist, auch bei Experimenten im Laboratorium zutrifft.

Nach welcher Methode auch die Arbeit im Fabrikbetrieb geschieht, in letzter Instanz liegt dem Verfahren die einfache Reaktion des doppelten Umtausches zugrunde:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Wir haben hier einen Fall der sogenannten reziproken Salzpaare; je nach den Bedingungen verläuft die Reaktion von links nach rechts oder von rechts nach links. Unsere Reaktion stellt, wie alle ähnlichen, einen Fall der Gleichgewichtserscheinungen bei vier Stoffen dar, d. h. einen der verwickeltsten Fälle der Phasenlehre. Diese Kategorie von Gleichgewichtserscheinungen wurde bis jetzt nur ganz vereinzelt systematisch in Untersuchung genommen. Sie beansprucht indessen nach van't Hoff ein besonderes Interesse, indem sie die Möglichkeit eröffnet, auch kompliziertere chemische Vorgänge im Rahmen derartiger umfassender Untersuchungen zu studieren. Indessen ist dieses ganze Untersuchungsgebiet erst im Anfangsstadium der Entwicklung, und wir haben bis jetzt nur vereinzelte Arbeiten von van't Hoff und seinen Schülern (Löwenherz, Meyerhoffer und Saunders[2])).

Zunächst muss betont werden, dass die vier in Frage kommenden Salze nicht vier unabhängige Stoffe repräsentieren, sondern nur drei;

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 381. 405.

[2]) van't Hoff, Études de dynamique chimique. — Löwenherz, Diese Zeitschrift **13**, 459 (1894). — Meyerhoffer und Saunders, Diese Zeitschr. **28**, 453 (1899).

der vierte lässt sich immer durch die drei andern ausdrücken und zum Verschwinden bringen. Wir haben also vier Stoffe: Wasser und drei Salze. Beim vollständigen Gleichgewicht sollen alle drei Salze in fester Phase vorhanden sein.

Obgleich wir in unserm Falle in mit CO_2 gesättigten Lösungen arbeiten und auf den ersten Anblick folglich auch Kohlensäure als einen unabhängigen Bestandteil im Sinne der Phasenlehre betrachten sollten, so ist Kohlensäure bei uns doch keine unabhängige Variable. Bei allen unsern Versuchen waren die Lösungen mit Kohlendioxyd gesättigt, und zum Schluss wurde Kohlensäure durchgeleitet. Es gilt also die Beziehung:

$$p_{CO_2} + p_{H_2O} = 1 \text{ Atmosph.}$$

Da der Partialdruck des Wasserdampfes von der Zusammensetzung der Lösung abhängig ist, so muss es nach der obigen Gleichung auch der Partialdruck der Kohlensäure sein. Diese ist daher kein unabhängiger Stoff: die Anzahl der Stoffe ist durch sie zwar um einen vergrössert, aber gleichzeitig durch die Versuchsbedingungen die Anzahl der Bedingungsgleichungen.

Eins der wichtigsten Hilfsmittel bei derartigen Untersuchungen ist die graphische Darstellung der experimentellen Ergebnisse. Die beste Methode, die uns zuerst von Löwenherz (loc. cit.) gegeben ist, besteht in folgendem. Wir nehmen als Koordinatensystem die vier Achsen, die gezogen sind wie die in einer Ecke O zusammenstossenden Kanten eines regulären Oktaeders, Fig. 1, d. i. zwei benachbarte Achsen bilden miteinander einen Winkel von 60°, während je zwei gegenüberstehende einen Winkel von 90° einschliessen.

Soll z. B. die Reaktion:

$$AX + BY = AY + BX$$

dargestellt werden, so werden die Löslichkeiten der einzelnen vier Salze in entsprechenden Einheiten (z. B. Mole pro 1000 g H_2O) auf den vier Achsen aufgetragen, und zwar so, dass zwei benachbarte Achsen zwei Salzen mit gemeinsamem Ion entsprechen. In jeder Ebene zwischen zwei benachbarten Achsen existiert dann eine aus zwei Stücken bestehende Kurve, z. B. cqb: diese Kurve stellt die gegenseitige Löslichkeit zweier benachbarter gleichioniger Salze dar. Die Punkte p, q, r, s geben die mit zwei Salzen gleichzeitig gesättigten Lösungen. Was die mit drei Salzen gesättigten Lösungen betrifft, so sind von den vier denkbaren Fällen für eine willkürlich gegebene Temperatur nur zwei realisierbar, da nach van't Hoff nur bei der Umwandlungstemperatur alle vier festen Salze nebeneinander bestehen können. Bei jeder andern Temperatur ist eins der reziproken Salzpaare stabil, das andere labil.

Nehmen wir eine Temperatur, wo zwar $AX+BY$, aber nicht $AY+BX$ nebeneinander bestehen können. Dann sind zwei mit drei Salzen gesättigte Lösungen existenzfähig, nämlich: 1. $AX+BY+AY$ (Punkt P_1) und 2. $AX+BY+BX$ (Punkt P_2). Wenn wir jetzt diese zwei Punkte miteinander und mit den Punkten p, q, r, s verbinden, so bekommen wir:

die Kurve P_1p für die mit AY und BY gesättigten Lösungen
" " P_1q " " " AX " AY " "
" " P_2r " " " AX " BX " "
" " P_2s " " " BX " BY " "
" " P_1P_2 " " " AX " BY " "

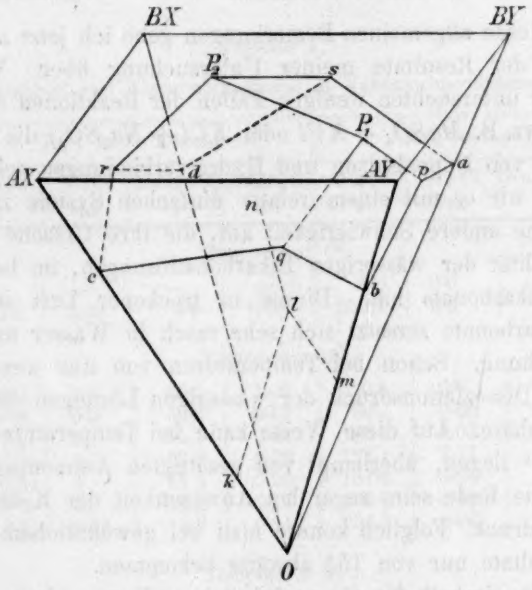


Fig. 1.

Die mit den genannten Linien begrenzten Flächen stellen die nur mit einem Salz gesättigten Lösungen dar. Ein beliebiger Punkt im Innern des Oktaeders stellt eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Lösung dar. Nehmen wir den Punkt n. Wir ziehen von n eine Parallele zu der Achse $O—BX$, welche die Ebene $AX-O—AY$ in l schneidet; dann $lk \parallel O—AY$ und $ml \parallel O-AX$. Es stellt dann in den von uns gewählten Einheiten dar: nl die Konzentration des Salzes BX, kO die Konzentration von AX und mO die Konzentration von AY. Dieselbe Konzentration lässt sich auch als Summe der andern drei Salze aus-

drücken. Die Auswahl aber wird dadurch beschränkt, dass dann der Gehalt eines Salzes negativ erscheint.

Da wir bei der gegebenen graphischen Darstellung es mit der Bestimmung von Punkten, Linien und Flächen im Raume zu tun haben, so benutzt man am zweckmässigsten die Projektionen auf zwei zueinander senkrechte Flächen. Dann erscheinen auf der horizontalen Projektion die Kanten des Oktaeders in Gestalt zweier sich unter dem Winkel von 90° durchschneidenden Geraden. Auf der vertikalen Projektion schneiden sich (bei entsprechender Lage des Oktaeders) zwei Achsen ebenfalls unter dem Winkel von 90°, die andern zwei fallen zusammen. Alle graphischen Konstruktionen kann man ohne Mühe nach den Regeln der darstellenden Geometrie ausführen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich jetzt zu der kurzen Wiedergabe der Resultate meiner Untersuchung über. Während bei den bis jetzt untersuchten wenigen Fällen der Reaktionen des doppelten Umtausches (z. B. $MgSO_4 + KCl$ oder $KCl + Na_2SO_4$) die Sache durch die Existenz von Doppelsalzen und Hydratverbindungen sehr verwickelt wird, haben wir es mit einem relativ einfachen System zu tun[1]). Es tritt aber eine andere Schwierigkeit auf, die ihre Ursache in der relativen Instabilität der wässerigen Bikarbonatlösungen, im besondern des Ammoniumbikarbonats hat. Dieses in trockener Luft stabilste aller Ammoniumkarbonate zersetzt sich sehr rasch in Wasser unter Kohlensäureentweichung. Schon bei Temperaturen von nur wenig über 15° erreicht der Dissoziationsdruck der wässerigen Lösungen den Wert von einer Atmosphäre. Auf diese Weise kann bei Temperaturen, die etwas höher als 15° liegen, überhaupt von gesättigten Ammoniumbikarbonatlösungen keine Rede sein, sogar bei Anwesenheit der Kohlensäure von Atmosphärendruck. Folglich konnte man bei gewöhnlichem Drucke bestimmte Resultate nur von 15° abwärts bekommen.

Ich wählte deshalb für die ausführlichere Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen die Temperatur von 15°, weil die so gewonnenen Resultate bei ihrer Genauigkeit auch am nächsten zu den technischen Verhältnissen passen. Alle meine Untersuchungen geschahen mit an CO_2 gesättigten Lösungen, weil die Löslichkeit von Bikarbonaten nur bei bestimmtem Kohlensäuredruck in Lösung eine wohl definierte Grösse ist, wie das Bodländer bewiesen hat[2]). Alle meine experimentellen

[1]) Nach Angaben von Meyerhoffer und Saunders (loc. cit.) bildet sich $NaCl.2H_2O$ bei 0·15; nach T. W. Richards und T. N. Churchill aber (Diese Zeitschr. **28**, 314 (1899) erst bei — 10°.

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 32 (1900).

Einrichtungen stellen nichts besonderes dar und seien hier nur kurz erwähnt. Die Auflösung wurde durch mehrstündiges Schütteln der Flaschen im Thermostat ausgeführt (mit Temperaturschwankungen $\pm$ 0·2°). Nach dem Öffnen der Flaschen wurde durch die Lösung ein trockener Kohlensäurestrom während einer halben Stunde durchgeleitet. Es wurde die klare oder vorher abfiltrierte Flüssigkeit analysiert.

Für die Löslichkeit der einzelnen Salze haben wir zahlreiche Literaturangaben; doch bestimmte ich auch die Löslichkeit von Natrium- und Ammoniumbikarbonat. Die Löslichkeitsergebnisse für gleichionige Salzpaare sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die letzte Zeile einer jeden Versuchsreihe entspricht einer mit zwei gleichionigen Salzen gleichzeitig gesättigten Lösung.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Natriumbikarbonat in Natriumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NaCl g	*NaCl* Mol	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol	*NaCl* g	*NaCl* Mol	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol
				Temperatur 0°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	69	0·82
1·208	311·5	5·33	6·9	0·08	350·1	6·0	7·7	0·09
				Temperatur 15°.				
1·056	0·0	0·0	85·3	1·02	0·0	0·0	88·0	1·05
1·063	29·3	0·5	66·3	0·79	30·2	0·52	68·6	0·82
1·073	58·5	1	51·7	0·62	60·1	1·03	53·6	0·64
1·096	117·0	2	32·9	0·39	123·1	2·11	34·8	0·41
1·127	175·5	3	21·4	0·26	187·2	3·20	23·0	0·28
1·158	234·0	4	14·6	0·17	256·9	4·39	16·1	0·19
1·203	312·5	5·34	8·8	0·11	354·6	6·06	10·0	0·12
				Temperatur 30°.				
1·066	0·0	0·0	105·8	1·26	0·0	0·0	110·2	1·31
1·079	57·0	0·98	69·3	0·83	59·9	1·02	72·8	0·87
1·100	114·7	1·96	44·5	0·53	121·9	2·08	47·3	0·56
1·127	172·3	2·95	29·6	0·35	186·3	3·18	32·0	0·38
1·156	231·7	3·96	20·1	0·24	256·0	4·38	22·3	0·27
1·199	313·0	5·35	12·1	0·14	358·1	6·12	13·9	0·17
				Temperatur 45°.				
1·077	0·0	0·0	131·1	1·56	0·0	0·0	138·6	1·65
1·086	57·2	0·98	88·5	1·05	60·7	1·04	94·0	1·12
1·115	143·3	2·45	48·0	0·57	155·2	2·65	52·0	0·62
1·127	173·2	2·96	39·8	0·47	189·4	3·24	43·4	0·52
1·155	229·9	3·93	27·5	0·33	256·1	4·38	30·7	0·37
1·198	313·6	5·36	17·0	0·20	361·5	6·18	19·5	0·23

Tabelle 1a.

Löslichkeit von Natriumchlorid in Natriumbikarbonatlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol	$NaCl$ g	$NaCl$ Mol	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol	$NaCl$ g	$NaCl$ Mol
				Temperatur 0°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	356·3	6·09
1·208	6·9	0·08	311·5	5·33	7·7	0·09	350·1	6·0
				Temperatur 15°.				
1·203	0·0	0·0	316·9	5·42	0·0	0·0	357·6	6·12
1·203	8·8	0·11	312·5	5·34	10·0	0·12	354·6	6·06
				Temperatur 30°.				
1·196	0·0	0·0	316·8	5·42	0·0	0·0	360·3	6·16
1·199	12·1	0·14	313·0	5·35	13·9	0·17	358·1	6·12
				Temperatur 45°.				
1·189	0·0	0·0	318·0	5·43	0·0	0·0	365·0	6·24
1·198	17·0	0·20	313·6	5·36	19·5	0·23	361·5	6·18

Der Chlorgehalt wurde durch Titrieren mit Silberlösung bestimmt; Natriumbikarbonat mit normal event. $^1/_5$-norm. Schwefelsäure und Methylorange, die Dichte, d. i. das (unkorr.) Gewicht eines ccm in Grammen bei der Versuchstemperatur, wurde mittels einer graduierten Ausflusspipette von 10 ccm Inhalt bestimmt[1]).

Tabelle 2.

Löslichkeit von Ammoniumbikarbonat in Ammoniumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol
				Temperatur 0°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	119	1·22
1·077	235·9	4·41	29·2	0·37	290·8	5·42	36	0·46
				Temperatur 15°.				
1·064	0·0	0·0	167·2	2·12	0·0	0·0	186·4	2·36
1·063	26·8	0·5	145·2	1·84	29·9	0·56	162·9	2·06
1·062	53·5	1·0	125·5	1·59	60·6	1·13	142·2	1·80
1·062	75·4	1·41	112·2	1·42	85·1	1·59	126·9	1·60
1·065	100·8	1·89	101·1	4·28	116·8	2·18	116·8	1·48
1·069	153·3	2·87	78·2	0·99	183·0	3·42	93·3	1·18
1·076	205·2	3·84	62·5	0·79	269·3	5·03	77·3	0·98
1·085	257·9	4·82	51·4	0·65	332·5	6·21	66·4	0·84
1·085	264·8	4·95	48·9	0·62	343·5	6·40	64·2	0·81
				Temperatur 30°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	270	3·42
—	—	—	—	—	397·0	7·40	91	1·15

[1]) In der oben zitierten Abhandlung von Bodländer und Breull befindet sich eine Tabelle der Löslichkeit von $NaHCO_3$ in Kochsalzlösungen bei 20°. Ver-

Tabelle 2a.

Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Ammoniumbikarbonat.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol
				Temperatur 0°.				
1·069	0·0	0·0	246·1	4·60	0·0	0·0	298	5·57
1·077	29·2	0·37	235·9	4·41	36·0	0·46	290·8	5·42
				Temperatur 15°.				
1·077	0·0	0·0	283·1	5·29	0·0	0·0	355·0	6·64
1·085	48·9	0·62	264·8	4·95	64·2	0·81	343·5	6·40
				Temperatur 30°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	416·4	7·78
—	—	—	—	—	91·0	1·15	397	7·40

Analytische Bestimmungen wie bei Tabelle 1. Die Löslichkeit des Ammoniumchlorids ist nach Nordenskjöld berechnet; bei 0° direkt bestimmt[1]).

Tabelle 3.

Löslichkeit von Natriumbikarbonat in Ammoniumbikarbonatlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol
				Temperatur 0°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	69	0·82
1·072	101·4	1·28	44·6	0·53	109·4	1·39	48·2	0·58
				Temperatur 15°.				
1·056	0·0	0·0	85·3	1·02	0·0	0·0	88·0	1·05
1·061	21·1	0·28	77·0	0·92	23·0	0·29	80·0	0·95
1·065	41·9	0·53	71·0	0·85	44·0	0·56	74·6	0·89
1·073	79·8	1·02	62·1	0·73	85·7	1·08	66·7	0·79
1·090	151·3	1·92	52·5	0·63	170·6	2·16	59·2	0·71
				Temperatur 30°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	138·6	1·65
—	—	—	—	—	230	2·91	70	0·83

Die gesamte Alkaleszenz wurde mit Normalsäure und Methylorange bestimmt; in einem Teil der Lösung wurde Natriumbikarbonat nach Verdampfen und Glühen in Wasser gelöst und nochmals titriert. Wie

einzelte Bestimmungen bei 15° hat auch Reich ausgeführt (Wiener Monatshefte für Chemie **12**, 464). Sehr sorgfältige Löslichkeitsbestimmungen ($NaHCO_3$ und NH_4HCO_3) in Wasser sind von Dibbits (Journ. f. prakt. Chemie **10**, 417) gemacht. Er benutzte aber reines (CO_2-freies) Wasser.

[1]) Die Zahlen von Mulder und Alluard, etwa 284 auf 1000 g H_2O bei 0°, halte ich für ungenau.

in dieser, so auch in den Tabellen 2, 2a, 3 sind die Zahlen für mit zwei Salzen gesättigte Lösungen bei 30° graphisch extrapoliert. Die Löslichkeit für Ammoniumbikarbonat bei 30° (nach Dibbits) halte ich nicht für genau.

Tabelle 3a.

Löslichkeit von Ammoniumbikarbonat in Natriumbikarbonatlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol	$NaHCO_3$ g	$NaHCO_3$ Mol	NH_4HCO_3 g	NH_4HCO_3 Mol
				Temperatur 0°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	119	1·51
1·072	44·6	0·53	101·4	1·28	48·2	0·58	109·4	1·39
				Temperatur 15°.				
1·064	0·0	0·0	167·2	2·12	0·0	0·0	186·4	2·36
1·090	52·5	0·63	151·3	1·92	59·2	0·71	170·6	2·16
				Temperatur 30°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	270	3·42
—	—	—	—	—	70	0·83	230	2·91

Tabelle 4.

Löslichkeit von Natriumchlorid in Ammoniumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol	$NaCl$ g	$NaCl$ Mol	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol	$NaCl$ g	$NaCl$ Mol
				Temperatur 0°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	356·3	6·09
1·185	121·0	2·26	236·5	4·04	146·1	2·73	286·4	4·89
				Temperatur 15°.				
1·200	0·0	0·0	316·9	5·42	0·0	0·0	357·6	6·12
1·191	49·3	0·92	281·0	4·80	57·3	1·07	326·4	5·58
1·183	99·1	1·85	250·0	4·27	118·9	2·22	300·0	5·13
1·176	150·3	2·81	219·0	3·74	186·4	3·48	271·6	4·64
1·175	159·4	2·98	213·5	3·65	198·8	3·72	266·8	4·55
				Temperatur 30°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	360·3	6·16
1·166	198	3·70	193	3·30	255·4	4·77	249	4·26
				Temperatur 45°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	365·0	6·24
—	—	—	—	—	322·1	6·02	233·9	4·00

Tabelle 4a.

Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Natriumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	$NaCl$ g	$NaCl$ Mol	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol	$NaCl$ g	$NaCl$ Mol	NH_4Cl g	NH_4Cl Mol
				Temperatur 0°.				
1·069	0·0	0·0	246·1	4·60	0·0	0·0	298	5·57
1·185	236·5	4·04	121·0	2·26	286·4	4·89	146·1	2·73
				Temperatur 15°.				
1·077	0·0	0·0	283·1	5·29	0·0	0·0	355	6·64
1·097	47·5	0·81	252·1	4·71	59·8	1·02	316·4	5·91
1·120	98·0	1·68	221·7	4·13	122·4	2·09	277	5·18
1·153	168·0	2·87	180·7	3·38	208·9	3·57	224·7	4·20
1·175	213·5	3·65	159·4	2·98	266·8	4·55	198·8	3·72
				Temperatur 30°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	416·4	7·78
1·166	193	3·30	198	3·70	249	4·26	255·4	4·77
				Temperatur 45°.				
—	—	—	—	—	0·0	0·0	483·7	9·03
—	—	—	—	—	233·9	4·00	322·1	6·02

Analytische Bestimmungen für Tabelle 4 und 4a: Gesamtchlor durch Titrieren mit Silbernitrat; Kochsalz durch Verdampfen und vorsichtiges Glühen in der Platinschale.

Stellen wir uns alle unsere Resultate auf die Flächen des Oktaeders aufgetragen vor, wie oben beschrieben, und betrachten wir die horizontale Projektion, so bekommen wir die Fig. 2 abgebildeten Projektionen der Isothermen (die punktierten Linien sind Extrapolationen).

Wie zu erwarten, ist die Löslichkeitsbeeinflussung der Salze mit gemeinschaftlichem Ion im Sinne der elektrolytischen Dissoziationstheorie[1]). Bei drei Salzpaaren nimmt die Löslichkeit des wenigerlöslichen Salzes stärker ab; beim Salzpaar $NaCl + NH_4Cl$ bewegt sich der Schnittpunkt der Kurven im Gegenteil zu andern bei steigender Temperatur zur NH_4Cl-Achse; hier nimmt also die Löslichkeit des löslichern Ammoniumchlorids bei steigender Temperatur immer weniger ab[2]).

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie (4. Aufl.) 520.

[2]) Wir finden in der Literatur einige Bestimmungen für mit $NaCl$ und NH_4Cl gesättigte Lösungen; alle diese grösstenteils sehr alten Daten stimmen weder mit der Wahrheit, noch miteinander überein. Ich weise auf die Bestimmungen von Karsten und Rüdorff hin; vergleiche auch technisch ausgeführte Versuche von Schreib, Zeitschr. für angew. Chemie 1889, 445.

Indem wir jetzt zu den Systemen mit drei Körpern in fester Phase übergehen, haben wir zu entscheiden, welche von den vier möglichen Kombinationen bei gegebenen Temperaturen existenzfähig sind. Wenn wir die Löslichkeit der einzelnen Salze der Reaktion $AX + BY = AY + BX$ nehmen, so können wir mit van't Hoff[1]) sagen, dass nur bei derjenigen Temperatur, für welche die Konzentrationsprodukte gleich sind — d. h. $C_{AX} . C_{BY} = C_{AY} . C_{BX}$ —, die beiden reziproken Salzsysteme

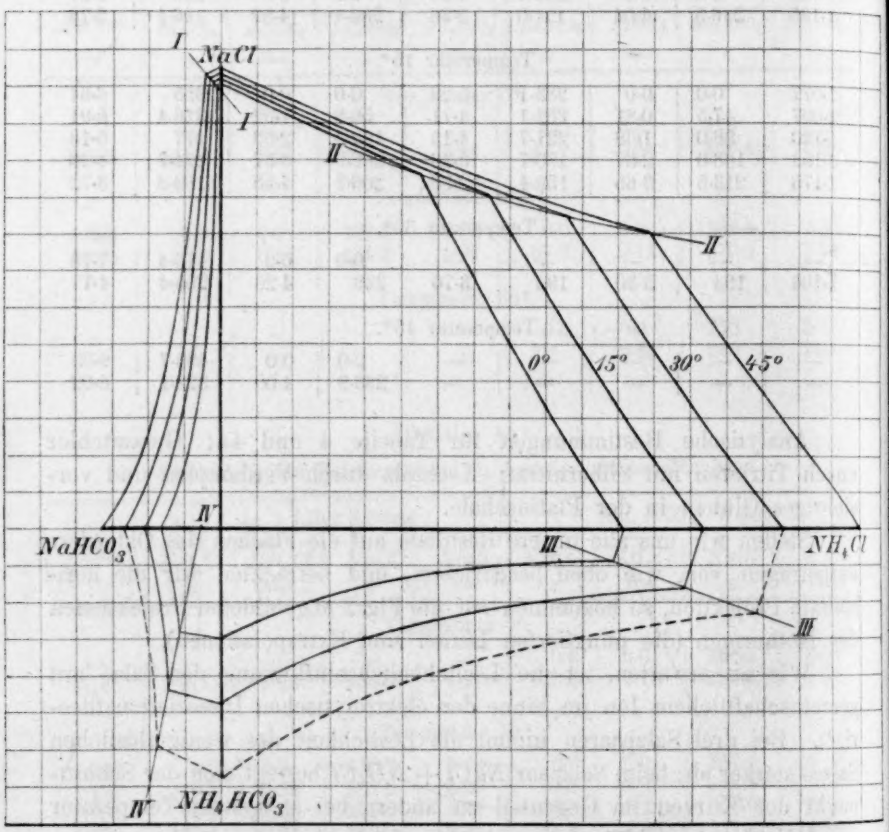


Fig. 2.

nebeneinander möglich sind. Bei allen andern Temperaturen wird sich eines der beiden Systeme in das reziproke umwandeln, und zwar wird dasjenige mit dem grössten Konzentrationsprodukt sich dem andern gegenüber als instabil zeigen. In unserm Falle haben wir für Tempe-

[1]) Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie (2. Aufl.) 1900, 1. Heft, 165.

raturen von 0°, 15° und 30°:

$$C_{NaCl} \cdot C_{NH_4HCO_3} > C_{NH_4Cl} \cdot C_{NaHCO_3}.$$

Also Natriumchlorid und Ammoniumbikarbonat können nicht koexistieren. Es sind daher nur gesättigte Lösungen 1. $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ und 2. $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$ existenzfähig. Diese Lösungen sind von mir realisiert und untersucht, wobei folgende Resultate gefunden wurden.

Tabelle 5.

Temperatur 0°.

Bestandteile	Lösung Nr. 1, Dichte 1·114. Feste Phase: $NaHCO_3$, NH_4HCO_3, NH_4Cl.				Lösung Nr. 2, Dichte 1·187. Feste Phase: $NaHCO_3$, $NaCl$, NH_4Cl.			
	In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O		In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O	
	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.
HCO_3	29·3	0·48	36·0	0·59	6·0	0·10	7·3	0·12
Cl	169·9	4·79	208·8	5·88	221·9	6·25	269·1	7·57
Na	29·1	1·27	35·7	1·55	94·0	4·09	114·0	4·95
NH_4	72·0	4·00	88·5	4·92	40·7	2·26	49·4	2·74

Lösung Nr. 1 enthält:

In 1 Liter: 0·48 g-Mol $NaHCO_3$, 0·79 g-Mol $NaCl$ und 4·00 g-Mol NH_4Cl,
Auf 1000 g H_2O: 0·59 „ „ 0·96 „ „ „ 4·92 „ „

Lösung Nr. 2 enthält:

In 1 Liter: 0·10 g-Mol $NaHCO_3$, 3·99 g-Mol $NaCl$ und 2·26 g-Mol NH_4Cl,
Auf 1000 g H_2O: 0·12 „ „ 4·83 „ „ „ 2·74 „ „

Tabelle 6.

Temperatur 15°.

Bestandteile	Lösung Nr. 1, Dichte 1·116. Feste Phase: $NaHCO_3$, NH_4HCO_3, NH_4Cl.				Lösung Nr. 2, Dichte 1·178. Feste Phase: $NaHCO_3$, $NaCl$, NH_4Cl.			
	In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O		In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O	
	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.
HCO_3	43·9	0·72	56·8	0·92	8·7	0·14	10·9	0·18
Cl	186·4	5·25	241·0	6·79	231·6	6·53	289·9	8·17
Na	25·5	1·11	33·0	1·44	84·9	3·69	106·3	4·62
NH_4	87·5	4·86	113·1	6·28	53·6	2·98	67·2	3·73

Lösung Nr. 1 enthält:

In 1 Liter: 0·72 g-Mol $NaHCO_3$, 0·39 g-Mol $NaCl$ und 4·86 g-Mol NH_4Cl,
Auf 1000 g H_2O: 0·93 „ „ 0·51 „ „ „ 6·28 „ „

Lösung Nr. 2 enthält:

In 1 Liter: 0·14 g-Mol $NaHCO_3$, 3·55 g-Mol $NaCl$ und 2·98 g-Mol NH_4Cl,
Auf 1000 g H_2O: 0·18 „ „ 4·44 „ „ „ 3·73 „ „

Bei Betrachtung der Lösung Nr. 1 stossen wir auf einen bemerkenswerten Umstand; nämlich die Lösung ist mit den Salzen $NaHCO_3$,

NH_4HCO_3 und NH_4Cl gesättigt (diese Salze liegen auf dem Boden), aber in der flüssigen Phase ist Ammoniumbikarbonat scheinbar nicht anwesend (denn bei isothermer Einengung der Lösung würde das Ammoniumbikarbonat am Boden an Menge nicht zu-, sondern abnehmen); anstatt seiner befindet sich in der Lösung Kochsalz. Zuerst sind wir auf solche Lösungen von Meyerhoffer aufmerksam gemacht worden[1]). Er nennt sie „inkongruent gesättigte" Lösungen im Gegenteil zu den „kongruent gesättigten", bei denen in der Lösung genau dieselben Salze vorhanden sind, die am Boden liegen.

Kongruent gesättigte Lösungen sind nämlich dadurch charakterisiert, dass es bei ihnen immer möglich ist, aus bestimmten Quantitäten der Bodenkörper nebst einer gewissen Menge Wassers eine genau gesättigte Lösung herzustellen, während dies bei inkongruent gesättigten Lösungen niemals der Fall ist.

Der Unterschied beider Arten von Lösungen tritt besonders bei isothermischer Einengung hervor. Ob in Berührung mit den festen Salzen oder von ihnen getrennt, immer werden die kongruenten Lösungen durch Einengung bei konstanter Temperatur dieselben Bodenkörper absetzen, durch deren Auflösung sie entstanden sind. Ganz anders steht es aber mit den inkongruenten Lösungen, weil hier bei isothermer Einengung die variable Phase — die Lösung — hervortritt. Von einer inkongruenten Lösung ausgehend, kann man durch isothermische Einengung über ein unvollständiges Gleichgewicht schliesslich zu einer kongruent gesättigten Lösung kommen. Aus einer kongruent gesättigten Lösung kann niemals eine inkongruente entstehen.

In unserm Falle können wir die Lösung Nr. 2 immer aus den in Überschuss genommenen Bodenkörpern ($NaHCO_3$, $NaCl$, NH_4Cl) nebst Wasser herstellen. Lösung Nr. 1 entsteht immer, wenn $NaHCO_3$ und nur NH_4Cl in genügender Menge mit Wasser in Berührung kommen. Hier wird aus $NaHCO_3$ und NH_4Cl durch Umsetzung $NaCl$ gebildet und gelöst, während die äquivalente Menge NH_4HCO_3 abgeschieden wird. Natürlich können wir nicht zum Beweis des verschiedenen Charakters unserer Lösungen eine isotherme Einengung praktisch ausführen, da bei allen Bedingungen Ammoniumbikarbonat sich verflüchtigen wird. Doch stehen noch andere Hilfsmittel zur Verfügung, darunter auch eine mikroskopische Untersuchung der festen Phase. Ein, wie es scheint, sehr

[1]) Eine kurze aber geistreiche Abhandlung: „Über reziproke Salzpaare", in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissensch. **104**, Abtg. II, 840 (1895); vrgl. auch die oben zitierte Arbeit von Meyerhoffer und Saunders; siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1809 (1897).

allgemein verwendbares Mittel ist folgendes: Wir können zu unserer Lösung Nr. 1 beliebig viel NH_4HCO_3 hinzufügen; das Salz bleibt unveränderlich am Boden liegen. Demgegenüber ändert schon ein kleiner Zusatz von $NaCl$ die Zusammensetzung unserer Lösung; bei weiterm Zusatz geht Lösung Nr. 1 in Lösung Nr. 2 über.

Von grosser Wichtigkeit bei solchen Untersuchungen ist es, immer nur genau bekannte Mengen von Körpern und Wasser anzuwenden. Nur dann kann man nach vollzogener Analyse ausrechnen, ob alle gewünschten Bodenkörper vorrätig waren[1]).

Es wurden z. B. für ein Experiment 30 g NH_4Cl und 17 g $NaHCO_3$ auf 50 g H_2O genommen. Indem wir dies in g-Äquivalenten pro 1000 g H_2O ausdrücken und mit den Analysenergebnissen der erhaltenen gesättigten Lösung vergleichen, finden wir (alles in Äquivalenten pro 1000 g H_2O):

	NH_4	Cl	Na	HCO_3
Für das Experiment genommen:	11·21	11·21	4·05	4·05
In der Lösung gefunden:	6·28	6·79	1·44	0·93
Am Boden (Differenz):	4·93	4·42	2·61	3·12

Also in diesem Falle war ein genügender Überschuss von Salzen vorhanden; es blieb nämlich am Boden 2·61 g Mol $NaHCO_3$, 0·51 g Mol NH_4HCO_3 und 4·42 g Mol NH_4Cl. Das Zufügen neuer Quantität jedes dieser drei Salze gesondert oder zusammen übt keinen Einfluss auf die Zusammensetzung unserer gesättigten Lösung aus. Bei $NaCl$-Zugabe sind zwei Fälle möglich. Wenn wir weniger als 0·51 g Mol pro 1000 H_2O nehmen, so tritt das Kochsalz in doppelte Umsetzung mit NH_4HCO_3, wobei entsprechende Mengen $NaHCO_3$ und NH_4Cl sich fest ausscheiden; die Zusammensetzung der Lösung bleibt unverändert. Bei grösserer Zugabe von Kochsalz als 0·51 g Mol wird alles NH_4HCO_3 vom Boden verschwinden, und die übrige Menge $NaCl$ wird in die Lösung übergehen (unter Verdrängen eines Teils von $NaHCO_3$ und NH_4Cl); hier werden wir eine Lösung erhalten, die nur in bezug auf zwei Salze gesättigt ist ($NaHCO_3$ und NH_4Cl).

Noch ein Beispiel. Genommen pro 1000 g H_2O, 500 g NH_4Cl, 300 g $NaHCO_3$ und 98 g $NaCl$. Alles in g-Äquivalenten ausgedrückt:

	NH_4	Cl	Na	HCO_3
Für das Experiment genommen:	9·35	11·03	5·25	3·57
In der Lösung gefunden:	5·45	7·13	2·19	0·51
Am Boden (Differenz):	3·90	3·90	3·06	3·06

[1]) Wie solche Rechnungen ausgeführt werden können, siehe in den oben zitierten Abhandlungen von Löwenherz und Meyerhoffer.

Wir schliessen daraus, dass unsere Lösung nur mit zwei Salzen, NH_4Cl und $NaHCO_3$, gesättigt war; in bezug auf $NaCl$ ist sie ungesättigt, und in der Tat verändert ein weiterer Zusatz von Kochsalz ihre Zusammensetzung und führt sie schliesslich in die kongruent gesättigte Lösung Nr. 2 über.

Wenn wir die Resultate unserer Analysen von mit drei Salzen gesättigten Lösungen durch Ungleichungen ausdrücken, so bekommen wir:

für die Lösung Nr. 1: $HCO_3 < Na < NH_4 < Cl$

„ „ „ Nr. 2: $HCO_3 < NH_4 < Na < Cl$.

Die Lösung ist kongruent gesättigt, wenn das grösste Äquivalentglied einer solchen Ungleichung in der am Boden liegenden Salztriade zweimal vertreten ist (in unserm Falle NH_4Cl und $NaCl$).

Wenn wir jetzt unsere Ergebnisse graphisch auf zwei Projektionsebenen darstellen, so bekommen wir folgende Projektionen der Isotherme für 15°, Fig. 3 und 4. Die Punkte I, II, III und IV bedeuten hier die mit zwei entsprechenden gleichionigen Salzen gesättigten Lösungen; P_1^- und P_2 die mit drei Salzen gesättigten Lösungen, und zwar P_1^- die inkongruent, P_2^- die kongruent gesättigte Lösung. Die von diesen Punkten nach I, II, III und IV ausgehenden Kurven charakterisieren die mit zwei entsprechenden Salzen gesättigten Lösungen bei veränderlichem Gehalt an dem dritten (unvollständige Gleichgewichte ersten Grades nach Bakhuis Roozeboom); endlich entspricht P_1P_2 Lösungen, die gleichzeitig mit $NaHCO_3$ und NH_4Cl gesättigt sind (bei veränderlichem Gehalt an Kochsalz). Die vier mit genannten Kurven begrenzten Flächen entsprechen den nur mit einem Salz gesättigten Lösungen (bei veränderlichem Gehalt an zwei andern). Einfachheitshalber sind die Kurven auf der vertikalen Projektion als gerade Linien dargestellt. Für unsern speziellen Zweck sind nur die mit $NaHCO_3$ gesättigten Lösungen von grosser Wichtigkeit, also die Fläche P_1P_2 IIV; und im besondern die Kurven IVP_1 ($NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 am Boden) und P_1P_2 ($NaHCO_3$ und NH_4Cl am Boden). Der Gang dieser Kurven ist von mir etwas näher untersucht; nämlich auf der Kurve P_1P_2 habe ich zwei mittlere Punkte, auf der Kurve P_1IV fünf Punkte bestimmt und folgende Resultate erhalten.

Auf der Kurve P_1IV von dem Punkte an, wo die horizontale Projektion die Achse O-NH_4Cl[1]) durchschneidet (hier $NaCl$-Gehalt = 0), erscheint in Lösungen anstatt $NaCl$ Ammoniumbikarbonat; für Nr. 6 und 7 geben die mit einem Stern versehenen Zahlen in den $NaCl$-Spalten den Ammoniumbikarbonatgehalt (siehe Tabelle 7 auf Seite 17).

[1]) Das bedeutet, dass die Kurve P_1 IV im Raume eine durch die Achse O-NH_4Cl und O-$NaHCO_3$ durchgehende Ebene durchschneidet.

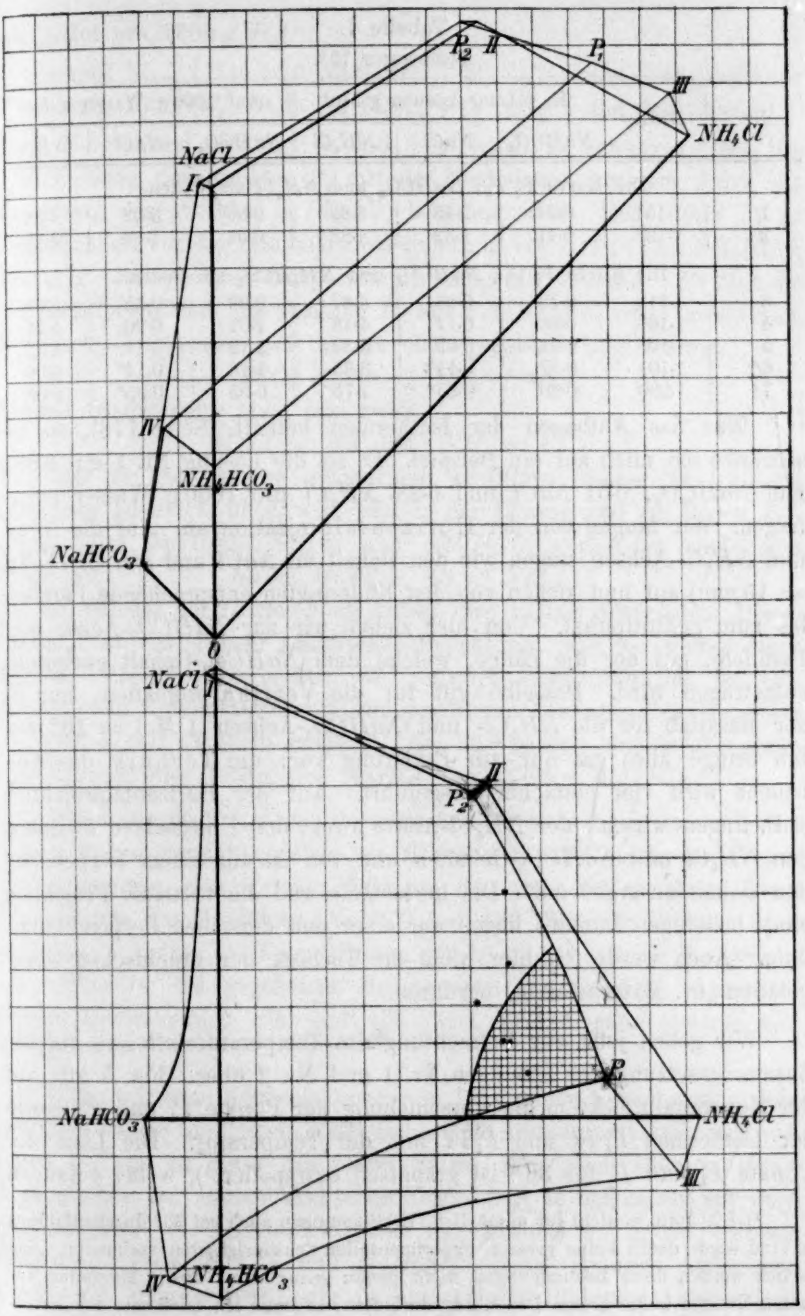


Fig. 3 und Fig. 4.

Tabelle 7.

Temperatur 15°.

Nr.	Dichte	In 1 Liter Lösung g-Mol			Auf 1000 g Wasser g-Mol		
		$NaHCO_3$	$NaCl$	NH_4Cl	$NaHCO_3$	$NaCl$	NH_4Cl
	Die Kurve $P_1 P_2$; $NaHCO_3$ und NH_4Cl am Boden.						
1	1·151	0·24	2·45	3·62	0·30	3·09	4·56
2	1·128	0·41	1·32	4·28	0·51	1·68	5·45
	Die Kurve P_1 IV; $NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 am Boden.						
3	1·112	0·78	0·28	4·47	0·99	0·35	5·65
4	1·108	0·86	0·17	4·18	1·07	0·20	5·21
5	1·106	0·91	0·09	3·99	1·12	0·11	4·92
6*	1·101	0·97	0·11*	3·33	1·16	0·14*	4·00
7*	1·090	0·80	0·83*	1·75	0·93	0·95*	2·03

Was das Aufbauen der Isothermen betrifft (Seite 176), so beschränke ich mich auf ein Beispiel. Es sei die Lösung Nr. 1 mit 0·93 g Mol $NaHCO_3$, 0·51 $NaCl$ und 6·28 NH_4Cl pro 1000 g Wasser einzutragen. Wir fangen von der Horizontalprojektion an. Auf die $NaCl$- und NH_4Cl-Achsen tragen wir den Gehalt an $NaCl$ und NH_4Cl (1 Mol = 10 mm) auf und ziehen von den Endpunkten entsprechende Parallele bis zum Schnittpunkt. Von hier ziehen wir zur $NaHCO_3$-Achse eine Parallele, auf der die Länge, welche dem $NaHCO_3$-Gehalt entspricht, aufgetragen wird. Dasselbe gilt für die Vertikalprojektion, nur ist der Massstab für die NH_4Cl- und $NaHCO_3$-Achsen 1 Mol = 102 mm. Ich bringe alles das nur zur Erklärung vor; die Technik des Aufbauens wird viel einfacher ausgeführt. Auf der Horizontalprojektion z. B. tragen wir auf der NH_4Cl-Achse direkt den Unterschied zwischen den NH_4Cl und $NaHCO_3$-Gehalten und von da auf einem Perpendikel den Gehalt an $NaCl$ auf. Die horizontale und die vertikale Projektion eines beliebigen Punktes liegen auf einer und derselben Perpendikularlinie. Auch werde ich hier nicht die Technik der graphischen Interpolation (ev. Extrapolation) berühren.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung des Temperatureinflusses auf die Zusammensetzung der Lösungen Nr. 1 und Nr. 2 über. Fig. 5 gibt auf der Horizontalprojektion die Verschiebung der Punkte P_1 und P_2, sowie der Isothermen $P_1 P_2$ und P_1 IV mit der Temperatur. Die Lage der Punkte P_1 und P_2 für 30° ist graphisch extrapoliert[1]), wobei gefunden

[1]) Ich halte es nicht für unmöglich, Bestimmungen auch bei 30° durchzuführen; es sind sogar damit keine grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Natürlich werden diese Bestimmungen nicht genau genug sein; da sie ausserdem für meine Zwecke keine grosse Bedeutung darbieten, so habe ich mich mit der Extrapolation begnügt.

ist (g-Mol pro 1000 g H_2O):

Lösung Nr. 1 (P_1): 1·20 $NaHCO_3$, 7·62 NH_4Cl und 0·08 $NaCl$
Lösung Nr. 2 (P_2): 0·28 $NaHCO_3$, 4·70 NH_4Cl und 4·05 $NaCl$.

Beim Vergleichen der Figg. 2 und 5 ist leicht zu bemerken, dass die Verschiebung des Punktes P_2 mit der Temperatur gänzlich durch die Bewegung des Punktes II (Fig. 2) bestimmt wird. Der Punkt P_1 ist hauptsächlich von der Löslichkeitsveränderung von NH_4Cl und NH_4HCO_3 abhängig. Bei weiterer Temperaturerhöhung (bis ungefähr 32°) fällt die Horizontalprojektion des Punktes P_1 mit der NH_4Cl-Achse zusammen. Bei dieser Temperatur geht unsere oben gegebene Ungleichung:

$$HCO_3 < Na < NH_4 < Cl$$

in zwei Gleichungen über, und zwar:

$$HCO_3 = Na \text{ und: } NH_4 = Cl.$$

Von hier ab geht unsere inkongruent gesättigte Lösung Nr. 1 in die kongruent gesättigte über, weil jetzt in der Lösung und am Boden dieselben Salze $NaHCO_3$, NH_4Cl und NH_4HCO_3 vorhanden sind; hier haben wir: $Na < HCO_3 < Cl < NH_4$;
also die Glieder der Ungleichung haben ihre Plätze gewechselt. Dieser Umstand ist von grosser praktischer Bedeutung, wie wir weiter sehen werden. Von der Temperatur 32° aufwärts sind (natürlich bei entsprechendem Kohlensäuredruck) die gesättigten Lösungen des Salzpaares $NaHCO_3 + NH_4Cl$ allein möglich. Bei 32° enthält eine solche gesättigte Lösung etwa 1·36 g Mol. $NaHCO_3$ und 7·95 g Mol. NH_4Cl.

Wenn wir jetzt von rein theoretischen Betrachtungen zu den praktischen Folgerungen übergehen, so finden wir ganz bestimmte Fragen zu beantworten, von welchen Faktoren und in welchem Masse hängt die Ausbeute des Produktes ($NaHCO_3$ fest) ab? Welchen Einfluss üben auf diese Ausbeute die Konzentration der Lösungen und die Temperatur aus? Wie ist bei gegebenen Bedingungen die mögliche Ausbeute? Unsere Untersuchung gibt auf alle diese Fragen ganz genaue Antworten.

Wenn wir eine Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration nehmen und einem doppelten Austausche mit Ammoniumbikarbonat aussetzen (sei es in Form des festen Salzes oder nach Bildung durch Karbonisation der ammoniakalischen Salzlösung), so bekommen wir nach dem Absetzen von Natriumbikarbonat eine Lösung mit irgend welchem Gehalt an $NaCl$, NH_4Cl und $NaHCO_3$. Diese Reaktion kann man direkt, wie eben gezeigt, oder in umgekehrter Richtung untersuchen; im letzten Falle muss man nämlich die Löslichkeitsverhältnisse studieren.

Ich wählte den zweiten Weg. Dass in beiden Fällen, ob wir von dem System $NaCl + NH_4HCO_3$ oder von $NH_4Cl + NaHCO_3$ ausgehen, dass Gleichgewicht bei ganz ähnlichen Bedingungen eintritt, das bedarf eigentlich keines Beweises, ist aber trotzdem von mir für einige Fälle experimentell nachgeprüft worden.

Da alles in Lösung bleibende $NaHCO_3$ bei weiterer Verarbeitung der Mutterlaugen zwecks Wiedergewinnung des Ammoniaks verloren wird ($NH_4Cl + NaHCO_3 = NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O$), so ist es vom praktischen Standpunkte ganz zweckmässig, alles Natrium in den Mutterlaugen als $NaCl$ und alles Ammonium zwischen NH_4HCO_3 und NH_4Cl verteilt zu betrachten. Den Prozess der doppelten Umsetzung kann man in unserm Falle von zwei Seiten charakterisieren: 1. in bezug auf die Kochsalzausnutzung und 2. in bezug auf die Ammoniak- (bzw. NH_4HCO_3-)ausnutzung. Wenn die nach vollendeter Reaktion bleibende Lösung auf 1000 g Wasser HCO_3, Cl, NH_4 und Na g-Äquiv. der entsprechenden Ionen enthält[1]), so nenne ich den Utilisationskoeffizienten des Natriums den Bruch:

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl - Na)}{Cl}$$

und den Utilisationskoeffizienten des Ammoniums:

$$U_{NH_4} = \frac{100\,(NH_4 - HCO_3)}{NH_4}.$$

Da alles Cl und alles Na in unsern Lösungen vom $NaCl$ stammen, so ist es selbstverständlich, dass die Differenz $(Cl - Na)$ äquivalent dem in fester Form ausgeschiedenen Natrium ist; und die oben gegebene Formel gibt diese Menge in Prozenten des ursprünglichen Natriums. Dasselbe gilt für die zweite Formel, welche uns den Prozentsatz des ausgeschiedenen Radikals HCO_3 gibt; da aber immer $HCO_3 = NH_4$, so gibt die Formel die Prozente des nützlich verwandten Ammoniums.

Wir wollen jetzt von diesem Standpunkte unsere zwei Lösungen P_1 und P_2, sowie nur mit zwei Salzen gesättigte Lösungen auf den Kurven P_1P_2 und P_1IV betrachten. In nachstehender Tabelle 8 entsprechen die Nummern denjenigen der vorangehenden Tabelle 7; die Zahlen in den Rubriken $NaCl$ und NH_4HCO_3 geben die Mengen dieser Salze, welche verwendet werden sollen, um gegebene Lösungen zu erhalten.

---

[1]) HCO_3 wurde durch Titrieren mit Schwefelsäure (Methylorange) bestimmt; Cl mit Silberlösung; Na, wie oben gezeigt, in Form von $NaCl$; NH_4 durch Differenz.

Tabelle 8.

Nr.	Genommen auf 1000 g H_2O		Erhaltene Lösungen g-Äquiv. pro 1000 g H_2O				U_{Na} %	U_{NH_4} %
	$NaCl$	NH_4HCO_3/NH_3	HCO_3	Cl	Na	NH_4		
			Lösungen auf der Kurve P_2P_1.					
P_2	479	295 / 63·4	0·18	8·17	4·62	3·73	43·4	95·1
1	448	360 / 77·5	0·31	7·65	3·39	4·56	55·7	93·4
2	417	431 / 92·7	0·51	7·13	2·19	5·45	69·2	90·5
			Lösungen auf der Kurve P_1 IV.					
P_1	397	496 / 106·8	0·93	6·79	1·44	6·28	78·8	85·1
3	351	446 / 96·1	0·99	6·00	1·34	5·65	77·7	82·5
4	316	412 / 88·6	1·07	5·41	1·27	5·21	76·4	79·5
5	294	389 / 83·6	1·12	5·03	1·23	4·92	75·5	75·1
6	234	327 / 70·4	1·30	4·00	1·16	4·14	71·0	68·6

Die zweiten Ziffern in der $NH_4HCO_3|NH_3$-Kolonne geben NH_3 in Grammen. Die Betrachtung dieser Tabelle führt uns zu einigen Schlüssen von grosser praktischer Bedeutung. Beginnen wir von der Kurve P_2P_1. Hier haben wir vier Lösungen zu vergleichen, da P_1 als Grenzpunkt auch auf dieser Kurve liegt. Die Kurve P_2P_1 charakterisiert, wie wir gesehen haben, mit $NaHCO_3$ und NH_4Cl gesättigte Lösungen. Bei ihrer Untersuchung finden wir Antworten auf folgende Fragen: 1. wie ist die Arbeit zu leiten, um nach dem $NaHCO_3$-Absetzen mit NH_4Cl gesättigte Lösung zu erhalten; 2. welchen Einfluss übt in diesem Falle das Molekularverhältnis zwischen $NaCl$ und NH_4HCO_3 (oder NH_3) auf den Grad der Utilisation von Natrium und Ammonium aus?

Wir sehen, dass die Lösungen der Kurve P_2P_1 in solchen Fällen erhalten werden, wo ein verhältnismässig sehr grosser Überschuss von $NaCl$ vorhanden ist, und zwar ändert sich das Verhältnis $NaCl:NH_3$ für unsere Lösungen wie $2{\cdot}19 - 1{\cdot}68 - 1{\cdot}31 - 1{\cdot}08$ ($NH_3 = 1$). Je mehr die Masse des $NaCl$ überwiegt, desto vollständiger ist die NH_3-Utilisation, nämlich im Punkte P_2 $95{\cdot}1\%$; je mehr die Massen der reagierenden Stoffe sich ausgleichen (je mehr der Einfluss der NH_4HCO_3-Masse hervortritt), desto vollständiger wird die Na-Utilisation, desto mehr vom $NaCl$ wird in $NaHCO_3$ übergeführt; aber dabei wird der Grad der NH_4HCO_3-Ausnutzung erniedrigt (d. h. mehr vom $NaHCO_3$ bleibt in der Lösung).

Die Kurve P_1 IV charakterisiert mit $NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 gesättigte Lösungen; ihre Untersuchung zeigt uns: 1. wie die Arbeit zu leiten ist, damit nach dem $NaHCO_3$-Absetzen eine mit NH_4HCO_3 gesättigte Lösung bleibt; 2. von welchem Einfluss hier das Mengeverhält-

nis zwischen $NaCl$ und NH_4HCO_3 auf den Grad der Na- und NH_3-Utilisation ist.

Hier bemerken wir vor allem den Umstand, dass bei grossem Unterschied in den absoluten Mengen von $NaCl$ und NH_4HCO_3, auf dasselbe Quantum Wasser, deren Molekularverhältnis sich nur sehr langsam ändert (von P_1 beginnend; $NH_3 = 1$) 1·08 — 1·06 — 1·04 — 1·02 — 0·97. Während diese Differenzen nur sehr wenig auf den Grad der Na-Utilisation wirken, üben sie auf den Grad der NH_3-Utilisation einen merklichen Einfluss aus. Auf dieser Kurve zwischen Nr. 5 und Nr. 6 liegt ein Punkt (Durchschneidung der Horizontalprojektion P_1 IV mit der NH_4Cl-Achse), für den wir durch Interpolation $NaHCO_3 = 1{\cdot}14$ und $NH_4Cl = 4{\cdot}57$ g-Mol. pro 1000 g H_2O finden. Hier $U_{Na} = U_{NH_4} = 75\,\%$.

Auf der Kurve P_1 IV, von P_1 beginnend, vermindern sich also allmählich sowohl U_{Na} als auch U_{NH_4}; vom Punkte, wo diese beiden Koeffizienten gleich 75 % sind, verlieren die Lösungen praktische Bedeutung. Utilisationskoeffizienten, 75 %, werden bei doppeltem Austausche von 267 g $NaCl$ und 361 g NH_4HCO_3 (77·7 g NH_3) auf 1000 g Wasser erhalten.

Bei Betrachtung der letzten Tabelle bemerken wir, dass U_{Na}, d. h. % der gesamten Menge vom genommenen Salz, die in festes Bikarbonat umgewandelt sind, von IV bis P_1 allmählich wächst; von seinem Maximum in P_1 wird es allmählich auf der Kurve P_1P_2 vermindert. Diese Verminderung kann man noch weiter auf der Kurve P_2 I (Lösungen mit $NaHCO_3$ und $NaCl$ gesättigt bei veränderlichem Gehalt an NH_4Cl) verfolgen.

Was U_{NH_4} betrifft, so wächst er vom Punkte IV (also im Grenzfall von O) allmählich auf den Kurven IV P_1, P_1P_2 und weiter auf der Kurve P_2 I (im Grenzfall bis 100 %). Übrigens hat die Kurve P_2 I schon keine praktische Bedeutung mehr.

Der Punkt P_1 gibt folglich bei gegebener Temperatur das Maximum der Kochsalzausnutzung. Obgleich die U_{Na} auf beiden Kurven in der Nähe von P_1 gleich sein können, haben dabei die U_{NH_4} ganz verschiedene Werte.

Kochsalz ist in der Ammoniaksodafabrikation ein sehr billiges Material; ein etwas grösserer oder kleinerer Grad seiner Utilisation übt keinen merklichen Einfluss auf die Kosten des Produktes aus; demgegenüber ist Ammoniak ein verhältnismässig kostbares Material; es wird zwar regeneriert, aber jede Regeneration ist mit einigem Verluste dieses Stoffes verbunden. Es liegt im Interesse der Fabrikation, eine

möglichst vollständige Ausnutzung des Ammoniaks in jeder einzelnen Operation zu erzielen. Nehmen wir zwei Lösungen mit ungefähr gleichem U_{Na}, und zwar Nr. 2 auf der Kurve $P_2 P_1$ und Nr. 6 auf P_1 IV. Im ersten Falle sind 90·5 % vom genommenen NH_4HCO_3 zum Ausscheiden von festem $NaHCO_3$ ausgenutzt, im zweiten nur 68·6 %. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, ist es unbestreitbar vorteilhafter, sich auf der Kurve $P_1 P_2$ zu halten, d. h. mit grossem Überschuss von Kochsalz zu arbeiten. Dieser Umstand wurde schon seit lange rein empirisch bemerkt. Das Zusetzen von frischem Salz in die Fällungsapparate wurde bekanntlich von Solvay und andern vorgeschlagen; später hat darauf Schreib[1]) hingewiesen. Es scheint aber, dass die Fabriken von diesem Verfahren zurückgekommen sind[2]). Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass bei unberechnetem Überschusse Kochsalz aus der Lösung einen Teil von NH_4Cl verdrängt: im Grenzfalle nähern wir uns dem Punkte P_2. Bei weiterm Kalzinieren tritt $NaHCO_3$ in doppelte Umsetzung mit NH_4Cl ein, wobei eine entsprechende Menge $NaCl$ sich bildet, d. h. minderwertige Soda erhalten wird. Aber bei genauer Kontrolle und immer berechneter Kochsalzzugabe verschwindet jede Möglichkeit der NH_4Cl-Ausscheidung.

Wenn im Gegenteil ein solches Zusammentreffen der Umstände vorhanden wäre, dass das Kochsalz verhältnismässig kostbar, und Ammoniak billig wäre, so hätten wir Ursache, uns näher der Kurve P_1 IV zu halten, d. h. eine mit NH_4HCO_3 gesättigte Endlauge zu erhalten. Wenn wir von mit NH_4Cl oder NH_4HCO_3 gesättigten Lösungen sprechen, so können wir vom praktischen Standpunkte für dieselben „fast gesättigte" Lösungen setzen; mit andern Worten, man kann die Arbeit so leiten, dass die Grenze, wo die Ausscheidung von NH_4Cl oder NH_4HCO_3 beginnt, nicht überschritten wird. Natürlich ist das mit grossem Aufwand an Aufmerksamkeit bei der Arbeit verknüpft.

Bis jetzt haben wir die mit zwei Salzen gesättigten Lösungen betrachtet, d. h. die Bedingungen der $NaHCO_3$-Ausscheidung in solchen Fällen untersucht, wo die zurückbleibende Flüssigkeit ausser $NaHCO_3$ noch mit NH_4Cl oder NH_4HCO_3 gesättigt war. In den Fabriken werden jedoch bei der Karbonisation von mit $NaCl$ gesättigten ammonia-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 283.

[2]) Darauf weist hin Bradburn in Zeitschr. f. angew. Chemie. 1898. Vergl. auch Lunge, Sodaindustrie **3**, 52; auch E. Sorel, La grande industrie chimique minérale 1904, 477. Im letztgenannten Werke finden wir zum ersten Male die Mitteilung der Ursache, weshalb das erwähnte Verfahren aufgegeben wurde.

kalischen Lösungen gewöhnlich (oder am häufigsten) Lösungen erhalten, welche nur mit $NaHCO_3$ gesättigt sind. Unsere Untersuchung wäre unvollständig, wenn wir diesen Fall ausser acht liessen. Derartige Lösungen werden bei uns durch die grosse Fläche P_1P_2 I IV charakterisiert. Natürlich sind hier die verschiedensten Kombinationen möglich. Aus rein praktischem Grunde beschränke ich mich mit der Untersuchung einiger Fälle der mit $NaCl$ gesättigten ammoniakalischen Lösungen.

Zuerst möchte ich auf eine schon oben erwähnte technische Untersuchung von Schreib hinweisen[1]). Der Autor karbonisierte mit $NaCl$ gesättigte Ammoniaklösungen und bekam folgende Resultate (bei 18°).

Tabelle 9.

Nr.	Grade Baumé	Ursprüngliche Lösung g im Liter		Grad der Umsetzung	Nr.	Grade Baumé	Ursprüngliche Lösung g im Liter		Grad der Umsetzung
		NH_3	$NaCl$				NH_3	$NaCl$	
4	19·1	59	279	62·5	10	17·4	89	258	73·6
7	18·9	66	273	63·1	11	14·4	115	243	73·6
9	18·4	72	272	67·8	12	13·4	132	235	62·0

Folgende Versuche wurden von Schreib mit verdünntern Lösungen ausgeführt, die in bezug auf den Ammoniakgehalt den gleichen Nummern in der vorigen Tabelle entsprechen.

(Nr. 8 in der vor. Tab. enthielt 68 g NH_3 und 274 g $NaCl$; Grad der Ums. 67·6).

Nr. 4*	15·8° B	59 g NH_3	229 g $NaCl$	69·1
Nr. 8*	13·6	68	205	70·3
Nr. 9*	14·8	72	226	70·5

Ich habe alle Zahlen auf 1000 g H_2O umgerechnet; dann haben wir:

Tabelle 10.

Nr.	Dichte	Auf 1000 g H_2O		Nr.	Dichte	Auf 1000 g H_2O		Nr.	Dichte	Auf 1000 g H_2O	
		NH_3	$NaCl$			NH_3	$NaCl$			NH_3	$NaCl$
4	1·153	72·4	336	10	1·137	112·6	326	4*	1·124	70·5	273
7	1·151	81·3	336	11	1·112	152·5	320	8*	1·105	81·7	246
9	1·146	89·6	340	12	1·102	179	320	9*	1·114	88·2	265

Beim Vergleichen dieser Zahlen mit den Zahlen unserer Tabelle 8 sehen wir ohne weiteres, dass hier in Nr. 10, 11 und 12, sowie 8* und und 9* wir mit $NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 gesättigte Lösungen vor uns haben. Die ersten drei Fälle liegen zwischen Nr. 3 und Nr. 4 auf meiner Kurve P_1 IV; für sie alle ist (in runden Zahlen) $U_{Na} = 76{\cdot}5\,\%$ und $U_{NH_4} = 80\,\%$; für Nr. 8* finden wir mittels Interpolation $U_{Na} = 74\,\%$,

[1]) Schreibs Grad der Umsetzung ist mit meinem U_{Na} identisch.

$U_{NH_4} = 72\%$; Nr. 9* fällt fast mit unserm Punkt $U_{Na} = U_{NH_4} = 75\%$ zusammen. Es ist klar, dass bei sämtlichen Versuchen Schreibs die Karbonisation nicht vollständig gewesen ist, d. h. dass nicht alles Alkali in die Form $RHCO_3$ übergeführt wurde.

Für uns sind besonders die Fälle Nr. 4, 7 und 9 von Wichtigkeit. Diese Lösungen stehen, worauf Schreib und andere hinweisen, in nächster Beziehung zur industriellen Praxis. Ich habe diese Fälle direkt untersucht. Gewogene Mengen von $NaCl$, NH_4HCO_3 und H_2O wurden in geschlossenen Gefässen während mehrerer Stunden im Thermostaten bei 15° geschüttelt. Da alles Chlor aus $NaCl$ und alles Ammonium aus NH_4HCO_3 in allen drei Fällen in Lösung übergegangen sind, so schliessen wir, dass die doppelte Umsetzung bis zum Ende gebracht wurde; es folgt auch daraus, dass diese Lösungen weder mit NH_4Cl, noch mit NH_4HCO_3 gesättigt waren. Ich habe gefunden:

Tabelle 11.

Nr.	Genommen auf 1000 g H_2O		Dichte	Lösungen erhalten: g-Äquiv. in 1 Liter				Lösungen erhalten: g-Äquiv. pro 1000 g H_2O				U_{Na} %	U_{NH_4} %
	$NaCl$	NH_4HCO_3/NH_3		HCO_3	Cl	Na	NH_4	HCO_3	Cl	Na	NH_4		
4	336	336 / 72·4	1·120	0·50	4·74	1·78	3·46	0·61	5·79	2·17	4·23	62·5	85·6
7	336	377 / 81·3	1·115	0·64	4·65	1·47	3·82	0·79	5·75	1·81	4·73	68·5	83·3
9	340	416 / 89·6	1·113	0·77	4·67	1·25	4·19	0·96	5·85	1·56	5·25	73·4	81·7

Also ist nur für Nr. 4 Schreibs Bestimmung des Grades der Umsetzung richtig. In nachstehender Tabelle sind die Analysenergebnisse auf entsprechende Salze umgerechnet.

Tabelle 12.

Nr.	g-Mol in 1 Liter Lösung			g-Mol auf 1000 g H_2O		
	$NaHCO_3$	$NaCl$	NH_4Cl	$NaHCO_3$	$NaCl$	NH_4Cl
4	0·50	1·28	3·46	0·61	1·56	4·23
7	0·64	0·83	3·82	0·79	1·02	4·73
9	0·77	0·48	4·19	0·96	0·60	5·25

Indem wir jetzt die Lage dieser Lösungen auf der Horizontalprojektion unserer Fläche P_1P_2 III IV (Fig. 3) bestimmen, finden wir, dass die mit Sternen bezeichneten Punkte auf einer fast parallel zu P_1P_2 verlaufenden Kurve liegen. Die Lösung Nr. 4 ist vom praktischen Standpunkt schon als unvorteilhaft zu betrachten. Von praktischer Bedeutung ist nur der gestrichene Teil des Feldes P_1P_2 III IV; je näher wir zu der Kurve P_1 IV herankommen, desto vollständiger ist die Kochsalzausnutzung; je mehr wir uns der Kurve P_1P_2 nähern, desto vollständiger die Ammoniakausnutzung. Ich habe nicht die Absicht, dieses

von mir begrenzte Feld näher zu untersuchen[1]). Das ist die Sache der Praktiker, welche daraufhin in jedem einzelnen Falle den für ihre Zwecke passendsten Weg finden können.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung des Temperatureinflusses über. Wenn wir die direkt gewonnenen Zahlen für 0° und 15° und die graphisch extrapolierten Zahlen für 30° zusammenstellen, so haben wir für Lösungen Nr. 1 (Punkt P_1):

	0°	15°	30°
U_{Na} =	73·6%	78·8%	83·4%
U_{NH_4} =	88·0%	85·1%	84·1%

Also nimmt mit steigender Temperatur die Natriumbikarbonatausbeute zu, die Ammoniakausnutzung ab. Wie oben erwähnt, ändert sich bei einer Temperatur von etwa 32° die Konstitution der Lösungen Nr. 1 derart, dass in ihnen der Natriumchloridgehalt „verschwindet". Für 32° haben wir nämlich: $U_{Na} = U_{NH_4} = 84\,\%$.

Da weiter U_{Na} abnimmt, so gibt es zwischen 30 und 35° ein Temperaturoptimum für die Natriumbikarbonatausbeute. Mit andern Worten, der höchste erreichbare Grad der Umsetzung bei unserer Reaktion beträgt 84%, und zwar kann man bei 32° 84% des genommenen Kochsalzes in Form von $NaHCO_3$ niederschlagen.

Von der Temperatur 32° an beginnt auch die Existenz von nur mit $NaHCO_3$ und NH_4Cl allein gesättigten Lösungen. Es ist wahrscheinlich, dass das Temperaturoptimum auch für diese Lösungen existiert. Das ist von den Löslichkeitsverhältnissen abhängig. Wenn wir für die gemeinsame Löslichkeit die Zahlen für die Einzellöslichkeiten der Salze bei 45° nehmen, so finden wir $U_{Na} = 81{\cdot}6\,\%$, was das Temperaturoptimum bestätigt.

Für die Lösungen Nr. 2 (Punkt P_2) haben wir:

	0°	15°	30°
U_{Na} =	34·6%	43·4%	50·8%
U_{NH_4} =	95·6%	95·1%	94·1%

Also auch für diese Lösungen (und überhaupt für die ganze Kurve P_1P_2) steigt die Natriumbikarbonatausbeute mit steigender Temperatur; dagegen nimmt die Ammoniakausnutzung auch hier allmählich ab.

Auf der Fig. 5 sehen wir, dass die für uns nutzbare Fläche P_1P_2 III V mit der Temperaturerhöhung immer vergrössert wird; die Verschiebung

---

[1]) Jedoch ist zu bemerken, dass in meiner Arbeit alle Elemente vorhanden sind, um eine ausführliche Tabelle der U_{Na}- und U_{NH_4}-Werte für die verschiedensten Mengenverhältnisse von $NaCl$ und $NH_4HCO_3(NH_3)$ zusammenzustellen.

der Kurven P_1IV und P_1P_2 bedingt die Möglichkeit vollständiger Kochsalzausnutzung. Natürlich gelten alle diese Schlüsse nur dann, wenn sowohl die Reaktion selbst wie auch die Filtration (d. h. Trennung des niedergeschlagenen Bikarbonats) bei einer und derselben Temperatur ausgeführt werden; die Lösung, die bei 30° z. B. nicht mit NH_4HCO_3 uud NH_4Cl gesättigt ist, kann bei 15—20° übersättigt sein. Bei der Auswahl der Proportionen der reagierenden Stoffe muss man daher die niedrigste vorkommende Temperatur (Temperatur des Absetzens oder der Filtration) berücksichtigen.

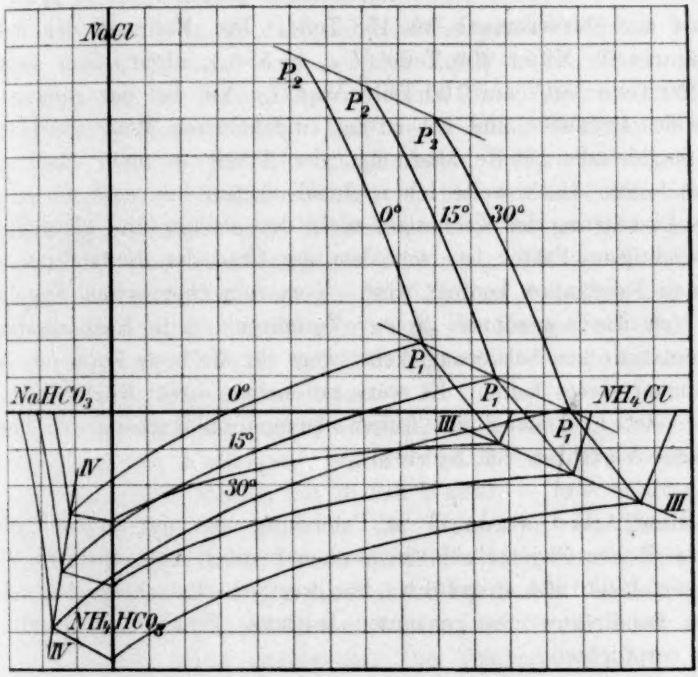


Fig. 5.

In der industriellen Praxis karbonisiert man die Lösungen gewöhnlich bei ungefähr 30° (bei dieser Temperatur findet die Hauptreaktion statt), damit die Fällung des Natriumbikarbonats nicht in schlammiger, schlecht filtrierbarer, sondern in grobkristallinischer Form erfolgt[1]). Dagegen darf später, wo die Hauptfällung beendet ist, die Abkühlung eine stärkere sein. Jedenfalls wird das Absetzen oder Filtrieren bei 15—20°

[1]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie **3**, 68; vergl. auch E. Sorel, loc. cit. 500 und 501.

ausgeführt. Also können alle unsere Ergebnisse für 15° direkt als Normen für die Praxis dienen.

Theoretisch ist es möglich, bei 15—20° 79—80 % des genommenen Kochsalzes in Form von $NaHCO_3$ niederzuschlagen (Punkt P_1). Natürlich wird der praktische Grad der Utilisation immer niedriger sein; aber 75 % sind immer erreichbar. Wenn man noch den Verlust beim Bikarbonatauswaschen in Betracht zieht, so kann man als praktisch erreichbare Ausbeute 70 % annehmen.

Theoretisch ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur 100 Teile Na_2CO_3 aus 138 Teilen $NaCl$ darzustellen; praktisch bei ($U_{Na} = 75\,\%$) wächst der Salzverbrauch bis 158 Teile. Die Mehrzahl der Fabriken verbraucht im Mittel 200 Teile ($U_{Na} = 55\,\%$), nicht selten sogar 210 bis 220 Teile $NaCl$ auf 100 Teile Na_2CO_3. Nur bei der genauen Kontrolle des Prozesses und bei streng eingehaltenen Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe kann man die Arbeit in mehr ökonomischer Weise leiten. Doch weise ich nochmals darauf hin, dass die möglichst beste Ausnutzung des Kochsalzes nicht der einzige (und oft auch nicht der wichtigste) Faktor ist, von dem der Grad der Rentabilität der gegebenen Fabrikation bedingt wird. Vom rein chemischen Standpunkte kann ich das sogenannte „Solvay-Verfahren", d. h. Karbonisation der ammoniakalischen Salzlösung, keineswegs für die beste Form des Ammoniaksodaprozesses halten. Es wäre rationeller, direkt Kochsalz in fester Form oder in Lösung mit festem Ammoniumbikarbonat zu benutzen (späteres Verfahren von Schlösing).

Diese Arbeit wurde in St. Petersburg von mir geplant und im Ostwaldschen Physikalisch-Chemischen Institute zu Leipzig im Wintersemester 1903/1904 ausgeführt. Für wertvolle Ratschläge bin ich dem Herrn Subdirektor des genannten Instituts, Prof. Dr. R. Luther, zu Dank verpflichtet.

Über Katalyse von Äthylazetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten.

Von

Harald Lundén.

Es ist lange bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker und bei der Katalyse von Estern mittels Säuren oder bei der Saponifikation durch Basen durch Zusatz von Neutralsalzen verändert wird. Man nennt diese Wirkung Neutralsalzwirkung. Alkalinitrate und Alkalichloride haben bei der Zuckerinversion ungefähr denselben Einfluss[1]), bei der Saponifikation von Äthylazetat durch Kali- oder Natronlauge aber haben jene eine verzögernde, diese eine beschleunigende Wirkung[2]). Bei der Katalyse von Estern mittels Säuren hat man nur den Einfluss von Chloriden untersucht. Ich habe deshalb nach Aufforderung des Herrn Dr. Euler einige Versuche über den Einfluss von Alkalinitraten bei der Katalyse von Äthylazetat durch Salpetersäure gemacht.

Die Versuchsmethode war im wesentlichen die in Ostwald-Luther: „Physiko-chemische Messungen", beschriebene. 25 ccm Salpetersäure von bekannter Normalität wurden mit 25 ccm Wasser — bzw. Salzlösung — verdünnt. Nachdem die Mischung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden 50 ccm gleichfalls vorgewärmte Esterlösung zugesetzt. Korrektionen wegen Kontraktion bei Zusatz von Salzlösungen und wegen der Wärmeausdehnung wurden auf Grund ihres äusserst geringen Betrages nicht angebracht. Die Temperatur konnte in der Nähe von 25° auf 0·02° konstant gehalten werden. Die Konstanten wurden mittels der Arrheniusschen Temperaturformel mit dem Exponentialkoeffizienten 8695[3]) auf die Temperatur 25° reduziert. Weil Unregelmässigkeiten im Anfang des Reaktionsverlaufes leicht eintreten können, machte ich die erste Titrierung nach ungefähr einer Stunde.

---

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 240 (1889). — Spohr, Journ. für prakt. Chemie (Neue Folge) **32**, 54.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 110 (1887); siehe auch Diese Zeitschr. **32**, 357 (1900).

[3]) Price, Öfvers. af. K. Vet. Akad. Förh. 1889, Nr. 9, 932.

Die Titrierungen wurden so ausgeführt, dass jedesmal 5 ccm herausgenommen und auf Eis pipettiert wurden. Die Zeit, bei welcher die Ausströmung begann, wurde notiert. Baryumhydroxyd wurde als Titrierflüssigkeit angewandt.

In den folgenden Tabellen ist unter der Rubrik „Zeit" die Zeit in Minuten und unter „ccm" die Anzahl ccm Baryt angegeben, die für Neutralisation von 5 ccm der Reaktionsmischung nötig waren. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten — mit 10^5 multipliziert —, die nach der Formel ausgerechnet sind:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{A - x_1}{A - x_2},$$

in welcher k die Reaktionsgeschwindigkeit, x_1, bzw. x_2 die Anzahl der Kubikzentimeter, die für Neutralisation zur Zeit t_1, bzw. t_2 nötig waren, A den Schlusstiter bedeutet. In den Tabellen ist dieser neben dem Zeichen ∞ in der Zeitkolumne angegeben. Der Bequemlichkeit halber habe ich bei der Ausrechnung dekadische Logarithmen benutzt.

Reaktionsmischung 0·493-norm. HNO_3 + 0·24-norm. Äthylazetat.
Temp. 24·93°.

Zeit	ccm	$x_1 = 29{\cdot}86$	$x_1 = 30{\cdot}85$	$x_1 = 32{\cdot}05$	$x_1 = 32{\cdot}63$
0	29·86				
30·4	30·85				
72·85	32·05				
94·65	32·63				
115·15	33·10	139·5			
176·85	34·37	138·2	137·5		
217·5	35·10	138·4	137·9	137·7	
244·0	35·52	138·2	137·7	137·6	136·6
∞	40·34	Mittel = 138·0		für 25°	138·9

Hier habe ich nicht alle Konstanten, die berechnet werden können, mitgenommen, denn solche, bei welchen die Differenz $x_2 - x_1$ klein ist, sind natürlich unsicher.

Reaktionsmischung 0·493-norm. HNO_3 + 0·24-norm. Äthylazetat.
Temp. 24·78°.

Zeit	ccm	$x_1 = 29{\cdot}66$	$x_1 = 32{\cdot}10$	$x_1 = 33{\cdot}78$
0	29·66			
89·4	32·10	137·6		
171·65	33·78	136·3	135·0	
245·3	34·98	136·7	136·1	137·5
∞	39·55	Mittel = 136·5	für 25°	139·5

Mittel für 0·493-norm. HNO_3 bei 139·2.

Reaktionsmischung 0·25-norm. *HCl* + 0·24-norm. Äthylazetat.

Temp. 24·93°.

Zeit	ccm	$x_1 = 15{\cdot}39$	$x_1 = 15{\cdot}78$	$x_1 = 16{\cdot}38$	$x_1 = 16{\cdot}80$
0	15·39				
22·0	15·78				
52·75	16·38				
78·0	16·80				
101·25	17·22	72·89			
124·45	17·55	71·16	72·08		
170·4	18·26	71·66	72·37	71·18	
189·15	18·53	71·68	72·31	71·27	71·85
∞	27·10		Mittel 71·8		für 25° 72·3.

Ein Versuch mit 0·25-norm. *HCl* + 0·25-norm. *NaCl* gab eine Konstante gleich 77·3 als Resultat.

Betreffs der Versuchsfehler kann folgendes gesagt werden: Jedesmal, wenn man einen Teil der Reaktionsmischung wegnimmt, muss man die Flasche öffnen, der leere Raum im Reaktionsgefäss wird immer vergrössert, und die Konzentration des Esters nimmt durch Verdunstung ab. Der wichtigste Fehler, der dadurch hervorgerufen wird, liegt in *A*. Dies kann einen methodischen Fehler verursachen. Ich habe deshalb auf folgende Weise gearbeitet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde auf dieselbe Weise wie vorher bereitet, aber dann in fünf Kölbchen von ungefähr 15 ccm Inhalt mittels einer Anordnung übergeführt, die einer Spritzflasche ähnelt. In der ersten und letzten Flasche wurde der Endtiter bestimmt. Man öffnet also diese Flaschen nicht früher, als man den Schlusstiter ermitteln will. Jede in den Tabellen unter ccm angegebene Zahl ist das Mittel aus zwei Bestimmungen. Der Konstanten, die zur grössten Zeit gehört — siehe die folgenden Tabellen — habe ich bei der Berechnung des Mittelwertes ein doppelt so grosses Gewicht gegeben als den beiden andern, denn bei jenen ist auch die Differenz $x_2 - x_1$ doppelt so gross. In den folgenden Versuchen war die Normalität des Esters ungefähr 0·14.

Reaktionsmischung 0·2844-norm. HNO_3.

Temp. 25·01°.

Zeit	ccm			
0	34·72			
149·1	37·91	81·07		
300·5	40·37	81·32		81·62
∞	47·83		Mittel	81·33
∞	47·87		„ für 25°	81·25
	Mittel 47·85			

Reaktionsmischung 0·2825-norm. HNO_3. Temp. 25·01°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	30·98			0	33·74		
147·5	33·98	80·07		169·1	37·41	80·23	
324·8	36·67	80·32	80·53	307·8	39·66	80·00	79·78
∞	43·56	Mittel	80·31	∞	47·39	Mittel	80·00
∞	43·60	„ für 25°	80·23	∞	47·45	„ für 25°	79·92
Mittel	43·58			Mittel	47·42		

Mittel für 0·2825-norm. HNO_3 bei 25° **80·1**.

Reaktionsmischung 0·2825 HNO_3 + 0·5 KNO_3.

	Temp. 25·01°.				Temp. 24·98°.		
Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	33·59			0	34·36		
167·4	37·44	84·71		152·3	37·73	83·91	
318·4	40·02	85·38	86·13	293·0	40·11	84·61	85·37
∞	47·39	Mittel	85·40	∞	47·54	Mittel	84·63
∞	47·43	„ für 25°	85·31	∞	47·61	„ für 25°	84·80
Mittel	47·41			Mittel	47·58		

Mittel für 0·2825-norm. HNO_3 + 0·5-norm. $NaNO_3$ bei 25° **85·1**.

Reaktionsmischung 0·2825-norm. HNO_3 + 0·5-norm. KNO_3.

	Temp. 25·01°.				Temp. 24·98°.		
Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	34·14			0	34·86		
167·9	37·87	85·51		157·7	38·25	85·43	
320·6	40·31	84·90	84·22	298·3	40·47	84·78	84·04
∞	47·36	Mittel	84·88	∞	47·54	Mittel	84·75
∞	47·43	„ für 25°	84·80	∞	47·60	„ für 25°	84·92
Mittel	47·39			Mittel	47·57		

Mittel für 0·2825-norm. HNO_3 + 0·5-norm. $NaNO_3$ bei 25° **84·9**.

Reaktionsmischung 0·1422-norm. HNO_3.

	Temp. 24·48°.				Temp. 25·01°.		
Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	17·00			0	17·17		
258·3	20·02	38·35		239·5	20·14	40·65	
453·3	21·92	38·68	39·13	479·5	22·56	41·05	41·45
∞	31·78	Mittel	38·71	∞	31·93	Mittel	41·05
∞	31·83	„ für 25°	40·72	∞	31·99	„ für 25°	41·01
Mittel	31·81			Mittel	31·96		

	Temp. 25·01°.				Temp. 25·01°.		
Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	15·93			0	17·19		
241·8	18·69	40·24		242·4	20·11	39·80	
486·6	20·98	40·85	41·45	495·3	22·62	40·57	41·32
∞	29·65	Mittel	40·85	∞	31·82	Mittel	40·57
∞	29·71	„ für 25°	40·81	∞	31·88	„ für 25°	40·53
Mittel	29·68			Mittel	31·85		

Mittel für 0·1422-norm. HNO_3 bei 25° **40·8**.

Reaktionsmischung 0·1422-norm. HNO_3 + 0·5-norm. KNO_3. Temp. 25·01°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	17·41			0	17·88		
242·9	20·41	41·97		229·8	20·71	42·54	
494·9	22·92	42·60	43·20	448·8	22·85	42·28	41·99
∞	31·70	Mittel	42·59	∞	31·88	Mittel	42·28
∞	31·79	„ für 25°	42·55	∞	31·96	„ für 25°	42·24
Mittel	31·75			Mittel	31·92		

Zeit	ccm		
0	16·15		
244·7	19·00	42·05	
481·1	21·22	42·47	42·90
∞	29·63	Mittel	42·48
∞	29·69	„ für 25°	42·44
Mittel	29·66		

Mittel für 0·1422-norm. HNO_3 + 0·5-norm. KNO_3 bei 25°: 42·4.

Reaktionsmischung 0·1422-norm. HNO_3 + 0·5-norm. $NaNO_3$. Temp. 25·01°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	17·64			0	16·47		
243·8	20·62	42·60		238·8	19·17	41·69	
494·3	23·05	42·87	43·15	479·3	21·39	42·32	42·97
∞	31·62	Mittel	42·87	∞	29·61	Mittel	42·33
∞	31·67	„ für 25°	42·83	∞	29·69	„ für 25°	42·29
Mittel	31·65			Mittel	29·65		

Mittel für 0·1422-norm. HNO_3 + 0·5-norm. $NaNO_3$ bei 25°: 42·6.

Reaktionsmischung 0·1321-norm. HCl. Temp. 25·01°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	15·16			0	14·78		
221·3	17·52	38·05		239·2	17·39	38·09	
446·8	19·49	37·97	37·90	482·6	19·55	38·20	38·29
∞	28·53	Mittel	37·97	∞	28·54	Mittel	38·20
∞	28·57	„ für 25°	37·93	∞	28·60	„ für 25°	38·16
Mittel	28·55			Mittel	28·57		

Mittel für 0·1321-norm. HCl bei 25° 38·05.

Reaktionsmischung 0·2642 HCl Temp. 25·01°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	29·70			0	29·12		
147·3	32·60	76·15		147·0	32·19	77·14	
295·2	34·90	77·17	76·41	300·1	34·63	76·95	76·75
∞	42·43	Mittel	76·73	∞	42·43	Mittel	76·95
∞	42·44	„ für 25°	76·65	∞	42·52	„ für 25°	76·83
Mittel	42·44			Mittel	42·48		

Mittel für 0·2642-norm. HCl bei 25° 76·7.

Bei der Berechnung der Erhöhung, die ein Salz verursacht, muss man in Betracht ziehen, dass der Dissoziationsgrad der Säure herabgesetzt und also die Wasserstoffionkonzentration vermindert wird. Die Konstanten sollten also kleiner werden, wenn man ein Salz zusetzt. Die Berechnungsweise, die ich benutzt habe, um die Verminderung des Dissoziationsgrades zu berechnen, ist dieselbe, die Kay angewandt hat[1]). Den Dissoziationsgrad der Säuren, habe ich nach den Werten der Leitfähigkeiten, die in „Kohlrausch-Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte" angegeben sind, denjenigen der Salze nach den Versuchen Kohlrauschs[2]) berechnet. Als Wert von Λ_0 für Wasserstoff habe ich die Zahl 318 angewandt. Bei Berechnung der Erhöhung durch das Salz wurde auf eine Weise, die von Arrhenius[3]) angegeben ist, verfahren. Man nimmt an, dass die Reaktionskonstante in dem Gebiet, welches die Dissoziationsgradsverminderung umfasst, der Wasserstoffionkonzentration proportional ist. Wenn also α_1, bzw. α_2 der Dissoziationsgrad der Säure ohne Zusatz, bzw. der Säure bei Gegenwart von Salz ist, und wenn k_1, bzw. k_2 die Konstanten der Säure ohne Zusatz, bzw. bei Gegenwart von Salz ist, so ist die prozentische Erhöhung:

$$100 \frac{k_2 - k_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{k_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}.$$

Rechnet man in dieser Weise, so bekommt man folgende Tabelle, in welcher k die Konstante, α_1, bzw. α_2 der Dissoziationsgrad der Säure, bzw. des Salzes bedeutet. Unter der Rubrik % ist die prozentische Erhöhung pro 0·1 Äquivalent angegeben.

			α_1	α_2	k	%
0·493	-norm. HNO_3		0·855		139·2	
0·2844-	„ „		0·822		81·25	
0·2825-	„ „		0·882		80·1	
0·2825-	„ „	+ 0·5-norm. $NaNO_3$	0·839	0·652	84·9	2·28
0·2825-	„ „	+ 0·5- „ KNO_3	0·839	0·652	85·1	2·33
0·1422-	„ „		0·909		40·8	
0·1422-	„ „	+ 0·5- „ $NaNO_3$	0·849	0·677	42·6	2·36
0·1422-	„ „	+ 0·5- „ KNO_3	0·849	0·677	42·4	2·26

Die prozentische Erhöhung ist also 2·3 pro Äquivalent oder ungefähr die Hälfte des Wertes (4·4), den Kay (loc. cit.) für Chloride gefunden hat. Diese Berechnungsweise ist jedoch nicht streng richtig,

[1]) Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh **22**, 502 (1898—1899).

[2]) Sitzungsber. der Akad. der Wiss. zu Berlin 1900, 1003 und 1902, 475.

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 236 (1889).

denn die Konstante ist nicht der Wasserstoffkonzentration proportional. Arrhenius[1]) hat gefunden, dass man bei der Zuckerinversion mit Säuren die Konstante mittels der Formel:

$$am + bm^2,$$

(m ist Wasserstoffionkonzentration, a und b sind Konstanten), in welcher a für alle Säuren denselben Wert hat, ausdrücken kann. Setzt man nun:

$$k_{HCl} = A m_H \{1 + a . m_H + b . m_{Na} + c . m_{Cl}\},$$
$$k_{HNO_3} = A m_H \{1 + a . m_H + b . m_{Na} + d . m_{NO_3}\},$$

wo m_H, m_{Na}, m_{Cl} und m_{NO_3} Konzentrationen der Wasserstoff-, Natrium-, Chlor- und Nitrationen, k_{HCl} und k_{HNO_3} die Konstanten — mit 10^5 multipliziert und mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet — bedeuten, so erhält man nach meinen Bestimmungen für Salpetersäure $A = 307\,(\pm 5)$, $a + d = 0{\cdot}21$ und $b + d = 0{\cdot}37$, und für Salzsäure $304\,(\pm 5)$, $a + c = 0{\cdot}34$ und $b + c = 0{\cdot}62$. Nach den Bestimmungen von Kay (loc. cit.) für Salzsäure erhält man $A = 288\,(\pm 5)$, $a + c = 0{\cdot}58$, $b + c = 0{\cdot}68$. Die Ziffern Kays habe ich auf 25° auf dieselbe Weise wie vorher reduziert (siehe Seite 189). Weil kein Unterschied zwischen Kalium- und Natriumsalzen besteht, ausgenommen die Ungleichheit des Dissoziationsgrades der Chloride, so ist die Konstante b für beide Salze dieselbe.

Man findet, dass die Werte, welche am besten mit den Experimenten übereinstimmen, die folgenden sind: $A = 304\,(\pm 5)$, $a + c = 0{\cdot}34\,(\pm 0{\cdot}10)$, $b + c = 0{\cdot}58\,(\pm 0{\cdot}02)$, $a + d = 0{\cdot}18\,(\pm 0{\cdot}02)$, $b + d = 0{\cdot}42\,(\pm 0{\cdot}06)$.

HNO_3 bei 25°.

		Beob.	Ber.	Autor
0·493 -norm. *HNO_3*		139·2	137·7	
0·2844- „ „		81·3	79·8	
0·2825- „ „		80·1	79·1	
0·2825- „ „	+ 0·5-norm. *$NaNO_3$*	84·9	84·6	
0·2825- „ „	+ 0·5- „ *KNO_3*	85·1	84·6	
0·1422- „ „		40·8	40·1	
0·1422- „ „	+ 0·5- „ *$NaNO_3$*	42·6	42·4	
0·1422- „ „	+ 0·5- „ *KNO_3*	42·4	42·4	
HCl bei 25°.				
0·2642-norm. *HCl*		76·7	76·5	*Lundén*
0·25- „ „		72·3	71·2	„
0·25- „ „		69·4	71·2	*Price*[2])

[1]) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, Seite 174. Siehe auch Diese Zeitschr. **28**, 239 (1899).

[2]) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1899, Nr. 9, 932.

			Beob.	Ber.	Autor
0·25-	norm. *HCl*	+ 0·25-norm. *NaCl*	77·3	76·7	*Lundén*
0·2-	„ „		57·0	57·7	*Kay*
0·2-	„ „	+ 0·2- „ *NaCl*	60·4	60·7	„
0·2-	„ „	+ 0·1- „ *NaCl*	58·5	58·9	„
0·2-	„ „	+ 0·2- „ *KCl*	60·3	60·5	„
0·1321-	„ „		38·1	38·0	*Lundén*
0·1-	„ „		27·8	28·7	*Kay*
0·1-	„ „	+ 0·05- „ *KCl*	28·0	29·0	„
0·09524-	„ „		29·2	27·4	*Winkelblech*[1])
0·02976-	„ „		8·60	8·63	„

Der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten beruht darauf, dass die erstgenannten verschiedenen Verfassern entnommen sind und also wahrscheinlich durch methodische Fehler verursachte Abweichungen enthalten, die positiv oder negativ sein können. Dass Kay kleinere Werte als ich gefunden hat, kann darauf beruhen, dass er keine kontrollierten Thermometer angewandt hat.

Nach den Bestimmungen von Kay, Price und mir ist die folgende Tabelle für Salzsäure von 25° aufgestellt.

0·25-norm. *HCl*	$K = 71·0 \pm 0·5$
0·2 „ „	$57·2 \pm 0·4$
0·15 „ „	$43·2 \pm 0·3$
0·1 „ „	$28·5 \pm 0·3$

Aus den Versuchen von Trey[2]), die mit Methylazetat ausgeführt sind, berechnet man $A = 320$ ($\pm$ 5), $a + c = 0·45$ ($\pm$ 0·05) und $b + c = 0·59$ ($\pm$ 0·10). Alle Ziffern Treys, die die Normalität angeben, sind mit dem Faktor $\frac{10}{11}$ multipliziert, denn er hat seine Reaktionsmischung so bereitet, dass er 10 ccm Säure von angegebener Stärke 1 ccm Methylazetat zugesetzt hat. Trey hat zwar gefunden, dass Natriumchlorid etwas stärker als Kaliumchlorid wirkt, aber kein anderer hat eine Differenz gefunden, die grösser als der Versuchsfehler ist Bei der Berechnung von $b + c$ habe ich also das Mittel zwischen den Werten genommen, die man aus den Beobachtungen über Kalium- und Natriumsalzen erhält. Dass die Konstante A hier grösser ist, als ich gefunden habe, kann darauf beruhen, dass Trey eine höhere Konzentration des Esters (Normalität = 1·1) angewandt hat. Coppadoro[3]) hat gefunden, dass eine Erhöhung der Esternormalität von 0·5 zu 1·0 eine Erhöhung der Konstante um 7 % verursacht. Bei den Bestimmungen,

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 578 (1901).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **34**, 353.
[3]) Gazz. chim. Ital. **31**, 430 (1901).

welche dem Wert 304 zugrunde liegen, war die Esternormalität 0·1—0·14. Nimmt man an, dass die Konstante durch eine Steigerung der Normalität von 0·5 sich um 7 % erhöht, so wird A auf 302 reduziert, und dies stimmt mit dem vorigen Wert.

Man sieht also, dass $b + c$, bzw. $b + d$ grösser ist als $a + c$, bzw. $a + d$, oder dass die Neutralsalzwirkung der Säure selbst geringer als die des Salzes ist. Bei der Zuckerinversion ist das Verhältnis das umgekehrte. Nach einer Arbeit von Euler[1]) ist die folgende Tabelle für Salzsäure bei 28° aufgestellt.

	Beob.	Ber.
Zuckergehalt 10 g in 100 ccm.		
0·03125-norm. *HCl*	(1·59)	1·59
+ 0·125-norm. *KCl*	(1·71)	1·66
+ 0·25 - „ „	(1·80)	1·77
0·125 - „ „	6·800	6·806
+ 0·125- „ „	7·188	7·181
+ 0·25 - „ „	7·561	7·570
+ 0·50 - „ „	8·290	8·346
Zuckergehalt 5 g in 100 ccm.		
0·03125-norm. *HCl*	1·506	1·505
+ 0·125-norm. *KCl*	1·619	1·574
+ 0·25 - „ „	1·700	1·677
+ 0·50 - „ „	1·870	1·860
0·125 - „ „	(6·53)	6·53
+ 0·125- „ „	(6·85)	6·88
+ 0·25 - „ „	(7·13)	7·26

Die eingeklammerten Ziffern sind nicht beobachtet, sondern durch Interpolation mittels Versuchen mit den Zuckergehalten 2·5 und 10, bzw. 5 und 20 unter der Annahme berechnet, dass im Interpolationsgebiet die Zunahme der Konstante der Zunahme des Zuckergehalts proportional ist. Man erhält:

$A = 48{\cdot}6$, $a + c = 1{\cdot}56$, $b + c = 1{\cdot}00$ [für den Zuckergehalt 5]
$A = 51{\cdot}6$, $a + c = 1{\cdot}38$, $b + c = 0{\cdot}98$ [für den Zuckergehalt 10].

In der obigen Tabelle sind unter der Rubrik „Ber." die Werte, die man mit diesen Ziffern bekommt, angegeben. Der Wert $a + c = 1{\cdot}38$ steht in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von Palmaer[2]).

Hier ist also die Neutralsalzwirkung der Säure grösser als die des Salzes. Nach Arrhenius[3]) und Spohr[4]) haben die Nitrate und die

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 348 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **22**, 492 (1897).
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 240 (1889).
[4]) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **32**, 45 (1885).

Chloride ungefähr dieselbe erhöhende Einwirkung, und nach Ostwald[1] ist die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure und der Salzsäure dieselbe.

Zusammenfassung.

Bei der Katalyse von Äthylazetat mittels Salpetersäure erhöhen die Alkalinitrate die Reaktionsgeschwindigkeit mit 2·3 % pro 0·1 Äquivalent — wenn man das gewöhnliche Rechnungsverfahren anwendet — eine Erhöhung, die nur die Hälfte von derjenigen der Chloride ist. Die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure selbst ist auch ungefähr die Hälfte von derjenigen der Salzsäure selbst.

Man kann die Wirkungen der Wasserstoff-, Kalium-, Natrium-, Chlor- und Nitrationen durch die Formeln ausdrücken:

$$K_{HCl} = A m_H \{1 + a \cdot m_H + b \cdot m_{Na} + c \cdot m_{Cl}\}$$
$$K_{HNO_3} = A m_H \{1 + a \cdot m_H + b \cdot m_{Na} + d \cdot m_{NO_3}\}.$$

K = Reaktionsgeschwindigkeit mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet und mit 10^5 multipliziert. m = Ionenkonzentration. A, a, b, c und d sind Konstanten. Man kann m_{Na} mit m_K vertauschen, ohne dass b ihren Wert ändert.

Die Werte der Konstanten sind:

$$A = 304\ (\pm 5),\quad a + c = 0{\cdot}34\ (\pm 0{\cdot}10),\quad b + c = 0{\cdot}58\ (\pm 0{\cdot}02),$$
$$a + d = 0{\cdot}18\ (\pm 0{\cdot}02),\quad b + d = 0{\cdot}42\ (\pm 0{\cdot}06).$$

Die Formeln gelten genau für die Zahlen ein und desselben Beobachters, wenn also die Beobachtungsdaten nicht durch ungleichartige methodische Fehler beeinflusst sind.

Es existiert also ein Unterschied zwischen Neutralsalzwirkung bei der Zuckerinversion und bei der Esterkatalyse durch Säuren, denn bei der Inversion existiert kein Unterschied zwischen Salpetersäure und Salzsäure. Die Neutralsalzwirkung bei der Esterkatalyse erinnert an die bei der Saponifikation mit Basen, denn hier vermindern die Nitrate und erhöhen die Chloride die Reaktionsgeschwindigkeit.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **31**, 312 (1885).

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, April 1904.

Über eine Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

1. Bekanntlich[1]) gibt es zur Bestimmung des kritischen Volumens zur Zeit kein einfaches Verfahren. Die zahlreichsten und zuverlässigsten Bestimmungen dieser Grösse sind von S. Young[2]) ausgeführt worden. Die von ihm und seinen Mitarbeitern[3]) angewandte Methode beruhte auf der Messung der Dichte der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und einer darauffolgenden graphischen Extrapolation der Dichtekurve unter Anwendung des „Gesetzes des geraden Durchmessers“[4]).

Wenn das Verfahren von Young auch unstreitig das exakteste ist, so erfordert es anderseits die Anwendung eines komplizierten Apparates und einen Aufwand von manueller Geschicklichkeit besonders bei der luftfreien Füllung des Versuchsrohres. Der Zweck der darauffolgenden Zeilen ist, zu zeigen, wie man denselben Zweck — falls man sich mit einer geringern Genauigkeit begnügt — mit einfachern Hilfsmitteln erreichen kann: das Ergebnis lautet dahin, dass die richtige Bestimmung der kritischen Temperatur auch eine gleichzeitige Bestimmung des kritischen Volumens in sich schliesst. Man ist auf diese Weise imstande, in einfacher Weise den annähernden Betrag dieser Grösse zu ermitteln, deren Bedeutung — wahrscheinlich infolge eines ungenügenden Zahlenmaterials — noch nicht die gebührende Würdigung erfahren hat.

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 186. Leipzig 1902.

[2]) Journ. Chem. Soc. **59**, 37 (1891) und folgende zahlreiche Arbeiten desselben Verfassers.

[3]) S. Young und Thomas, Phil. Mag. (5) **34**, 507 (1892) u. ff.; S. Young und Fortey, Phil. Mag. **75**, 873 (1899) u. ff.

[4]) Cailletet und Mathias, Compt. rend. **102**, 1202 (1886); Mathias, Compt. rend. **115**, 35 (1892).

2. Das Prinzip des hier beschriebenen Verfahrens, welches schon implizite in der ausgezeichneten Monographie von Mathias[1]) enthalten ist, beruht auf folgender Überlegung[2]). Ist das Verhältnis der Masse der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre kleiner, als die kritische Dichte derselben Flüssigkeit, und sorgt man durch Schwenken dafür, dass das Gleichgewicht der flüssigen und der dampfförmigen Phase stets erhalten bleibt, so verschwindet der letzte Tropfen der Flüssigkeit — wenn die Röhre erwärmt wird — bei einer bestimmten Temperatur. Dieser Punkt, welcher (falls Übersättigung ausgeschlossen) mit dem Punkt des Wiedererscheinens des Tropfens beim Abkühlen zusammenfallen muss, wurde in Analogie mit Duhems[3]) Bezeichnung der Taupunkt[4]) genannt. In diesem Punkt ist die „mittlere Dichte" gleich der Dichte des gesättigten Dampfes.

Ist hingegen das Verhältnis der Masse der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre grösser, als die kritische Dichte derselben Flüssigkeit, so verschwindet unter sonst gleichen Bedingungen bei einer bestimmten Temperatur der Dampf in Gestalt eines Gasbläschens. Dieser Punkt, welcher (gleichfalls Übersättigung ausgeschlossen) mit dem Punkt des Wiedererscheinens der ersten Dampfblase beim Abkühlen der Röhre zusammentreffen muss, wurde als der Siedepunkt der Flüssigkeit bei konstantem Volumen bezeichnet[5]). In diesem Punkt ist die „mittlere Dichte" gerade gleich der Dichte der Flüssigkeit unter dem Druck ihres Dampfes.

Nur in denjenigen Fällen, wenn das Verhältnis der Masse der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre der kritischen Dichte genügend nahe kommt (auf ca. 6 %), macht sich der Einfluss der Schwere geltend,

---

[1]) E. Mathias, Le point critique des corps purs, p. 91 ff. Paris 1904. Leider konnte ich dieses Werk nicht mehr bei der Abfassung meiner frühern Abhandlung (diese Zeitschr. **46**, 427. 1903) berücksichtigen und benutze deshalb diese Gelegenheit zu der Bemerkung, dass viele der von mir angeführten Betrachtungen, z. B. über den Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur reiner Stoffe, schon in dem Werk von Mathias enthalten sind.

[2]) Diese Zeitschr. **46**, 448 (1903).

[3]) Duhem, Mécanique chimique **1**, 30.

[4]) bei konstantem Volumen; Duhems Bezeichnung bezieht sich auf die Erscheinungen bei konstanter Temperatur.

[5]) Diese Konsequenzen der Theorie von Andrews beziehen sich auf den Gleichgewichtszustand der beiden Phasen; über die Erscheinungen, welche dem Gleichgewichtszustand vorangehen, vergleiche insbesondere die Arbeiten von J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 225 (1903); **38**, 399 (1904); Wied. Ann. (4) **8**, 267 (1902); Boltzmann, Festschrift 430 (1904); Teichner, Wied. Ann. (4) **13**, 595 (1904); vergl. auch Mathias, Journ. Phys. Chim. 1903, Mars.

den zuerst Gouy[1]) erkannt hatte; diesem Einfluss haben wir es zu verdanken, dass wir die kritischen Erscheinungen in geschlossenen Röhren: das Verschwinden und Wiedererscheinen des Meniskus, wirklich beobachten können.

Hat man in dieser Weise eine Reihe von Tau- und Siedepunkten bestimmt, so kann man die Kurve von Cailletet und Mathias konstruieren, indem man z. B. die Dichte, d. h. das Verhältnis der Masse der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre bei der kritischen Temperatur, als Abszisse, die zugehörige Temperatur als Ordinate in ein Koordinatensystem einzeichnet. Man kann dann leicht den Durchmesser der Kurve graphisch festlegen und die kritische Dichte aus der Kurve unmittelbar ablesen (vgl. Fig. 2—5).

3. Um die praktische Anwendbarkeit und die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, sind Versuche mit drei Flüssigkeiten: Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol angestellt worden.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermassen. Eine Anzahl von Röhren wurde in bekannter Weise mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zu verschiedenen Höhen luftfrei angefüllt und zugeschmolzen. Das Ende der zugeschmolzenen Kapillare wurde zu einer kleinen Kugel verdickt, um ein Aufhängen der Röhrchen an einem dünnen Drahthaken zu ermöglichen (Fig. 1).

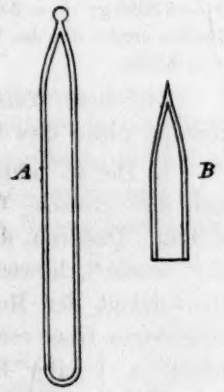


Fig. 1.

Es wurden ermittelt:

das Gewicht der Versuchsröhre vor der Füllung: a,
das Gewicht der gefüllten Röhre (A) + abgeschmolzenes Stück (B): b,
das Gewicht der gefüllten Röhre (A) in Luft: c,
das Gewicht der gefüllten Röhre (A) in Wasser: d,
das spezifische Gewicht des Glases: e.

a und b wurden mittels einer gewöhnlichen analytischen Wage, c und d mittels einer Mohr-Westphalschen Wage bestimmt. Als spezifisches Gewicht des Glases wurde das Mittel aus mehrern Bestimmungen nach der hydrostatischen Methode angenommen: die an mehrern Proben ausgeführten Bestimmungen wiesen eine vollständige Übereinstimmung auf.

Aus diesen Daten erhält man durch einfache Rechnung:

das Aussenvolumen der Röhre $= \frac{c - d}{0{\cdot}9977}$[2]);

[1]) Compt. rend. **115**, 720 (1892).

[2]) 0·9977 ist die Dichte des Wassers bei 17·5°.

das Volumen des Gases $= \frac{c-(b-a)}{e}$;

das innere Volumen der Röhre bei der kritischen Temperatur $(\vartheta) =$

$$\left\{\frac{c-d}{0{\cdot}9977} - \frac{c-(b-a)}{e}\right\} \frac{1+0{\cdot}000\,024\,\vartheta}{1+0{\cdot}000\,024\times 17{\cdot}5}\ ^{1});$$

und schliesslich die „mittlere Dichte" der Substanz:

$$\delta = \frac{0{\cdot}9981\,e(b-a)}{(1+0{\cdot}000\,024\,\vartheta)\{e(c-d)-0{\cdot}9977\,(a-b+e)\}}.$$

Beispiel der Berechnung.

Versuchsröhre mit Methylchlorid: *N* 445.

$a = 6{\cdot}3398$ g; $b = 6{\cdot}8105$ g; $c = 5{\cdot}651$ g; $d = 2{\cdot}269$ g; $e = 2{\cdot}489$; $\vartheta = 143°$. Daraus ergibt sich das Volumen der Röhre zu 1·312 ccm und die „mittlere Dichte": $\delta = 0{\cdot}3586$.

Auf diese Weise ist es möglich, die Dichte der Flüssigkeit zu ermitteln, ohne das Rohr vorher öffnen zu müssen.

4. Die so präparierten Röhren wurden darauf im Ölbad erwärmt und ihre kritische Temperatur beim Erwärmen und beim Abkühlen bestimmt. Dadurch, dass die Länge der Versuchsröhrchen etwas vermindert wurde[2]), liessen sich die Dimensionen des Bades unbeschadet der Genauigkeit der Messungen bedeutend reduzieren. Ich benutzte ein viereckiges Glas von 13 cm Länge, 7 cm Breite und 21 cm Höhe. Es fasste ca. 1 Liter Flüssigkeit. Der Erhitzungsdraht bestand aus 2 m Nickelindraht von 0·25 cm Durchmesser, welcher um einen rechtwinklig gebogenen Glasstab gewickelt wurde. Der Mantel war aus Asbestpappe mit Glasfenstern versehen. Als Badflüssigkeit diente für niedrigere Temperaturen Paraffinöl, für höhere das beständigere Rizinusöl.

Erwähnt seien einige Versuche zur Bestimmung der kritischen Temperatur in Luftbädern. Verschiedene Formen wurden ausprobiert. Am geeignetsten erwies sich noch das Lothar Meyersche Luftbad[3]) mit vierfachen Wänden und seitlicher Heizung. Die Beobachtung geschah von unten durch einen geneigten Spiegel[4]). Aber auch in diesem Fall betrugen die Temperaturdifferenzen in verschiedenen Zonen des Bades 1—2°. Ausserdem ist die Regulierung der Heizung in diesem Fall äusserst langwierig und nur bei konstantem Gasdruck ausführbar.

---

[1]) 0·000024 ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases: Ostwald-Luther 168.

[2]) Die Dimensionen der Röhren waren folgende: 11 cm Länge, 0·6 cm Lichte, 0·9 cm Durchmesser.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1087 (1883).

[4]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 183.

denn das Bad reagiert mit äusserster Langsamkeit auf Änderungen in der Gaszufuhr. So ist denn in allen Fällen, wo die kritische Temperatur nicht allzu hoch liegt, ein Flüssigkeitsbad entschieden vorzuziehen.

5. Es folgen die Versuchsergebnisse. In den Tabellen bedeuten:

N die Nummern der Versuchsröhre;

δ die Dichte der Substanz $= \frac{\text{Masse der Flüssigkeit}}{\text{Volumen der Röhre}}$;

ϑ_1 die Temperatur des Verschwindens des Meniskus beim Erwärmen;

ϑ_2 die Temperatur des Wiedererscheinens des Meniskus beim Abkühlen;

ϑ das Mittel aus beiden.

Durch die Pfeile wird die Art des Verschwindens des Meniskus angedeutet.

Methylchlorid.

Das Präparat war in einer Bombe von Kahlbaum bezogen. Es wurde über Natronkalk, Chlorkalzium und Schwefelsäure in eine kleine kalorimetrische Bombe hineindestilliert und in dieser Form zur Füllung der Versuchsröhren verwendet. Ein $^1/_{10}{}^0$-Thermometer wurde angewandt, dessen Angaben mit den Angaben eines geprüften Normalthermometers auf $\pm 0{\cdot}2^0$ übereinstimmten.

	N	δ	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓	413	0·1907	134·75	134·50	134·62
↓	401	0·1908	135·39	135·30	135·34
↓	402	0·2241	138·71	138·60	138·65
↓	414	0·2580	141·07	140·91	140·98
↓	403	0·2582	141·24	141·09	141·16
↓	415	0·2776	141·92	141·91	141·91
↓	404	0·2965	142·69	142·61	142·65
↓	405	0·3174	142·84	142·82	142·83
↘	406	0·3397	143·00	143·00	143·00
↘	416	0·3552	143·00	143·00	143·00
↔	445	0·3586	142·99	142·99	142·99
↗	407	0·3763	143·05	143·02	143·03
↗	458	0·3790	143·02	143·01	143·01
↑	409	0·4111	142·91	142·90	142·90
↑	410	0·4573	142·00	141·87	141·93
↑	411	0·4833	140·40	139·85	141·12
↑	412	0·5375	136·91	136·56	136·73
↑	417	0·5613	134·29	133·91	134·10
↑	418	0·6034	128·51	127·89	128·20
↑	419	0·6437	121·03	120·70	120·86

Daraus ergibt sich die kritische Temperatur zu **143·0° ± 0·2** und die kritische Dichte zu **0·370**.

Kuenen[1]) fand die kritische Temperatur des Methylchlorids zu 143·0°[2]); die kritische Dichte des Methylchlorids ist noch nicht bestimmt worden: berechnet wurde sie von Mathias[3]) — unter der Annahme, dass der „gerade Durchmesser" parallel zur Achse — zu 0·354. Wendet man auf diesen Fall die Regel von Young und Thomas[4]) an, so berechnet sich das Molekulargewicht des CH_3Cl im kritischen Zustande zu 51·3 (theoretisch 50·5).

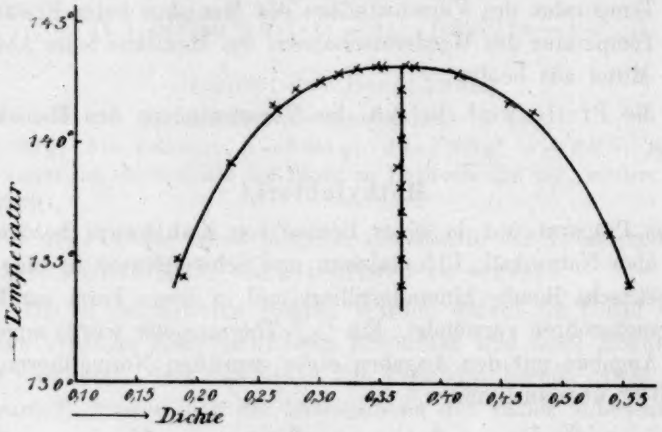


Fig. 2.

Äthyläther[5]) (Fig. 3).

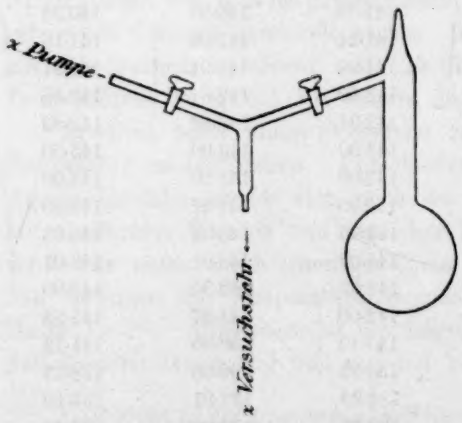


Fig. 4.

Der käufliche absolute Äther wurde über Natriumazetat von Alkohol und Wasser befreit und unter Anwendung eines Hempelschen Dephlegmators fraktioniert. Die innerhalb 0·1° übergehende Hauptfraktion wurde zu den

[1]) Arch. néerl. **26**, 368 (1893).

[2]) Vincent und Chappuis fanden hingegen: $\vartheta_0 = 141{\cdot}5$.

[3]) Point critique S. 180.

[4]) van't Hoff, Vorlesungen **3**, 14 (1903).

[5]) Die nachfolgenden Versuche mit Äthyläther und Methylalkohol sind von Herrn stud. chem. M. Zoppi ausgeführt worden, dem ich für die darauf verwendete Sorgfalt zu Dank verpflichtet bin.

Versuchen verwendet. Die Füllung der Versuchsröhren geschah aus dem in Fig. 4 abgebildeten Fraktionskolben. Verwendet wurde ein in $^1/_2{}^0$ geteiltes Thermometer, dessen Angaben nach Vergleich mit dem Normalthermometer korrigiert wurden.

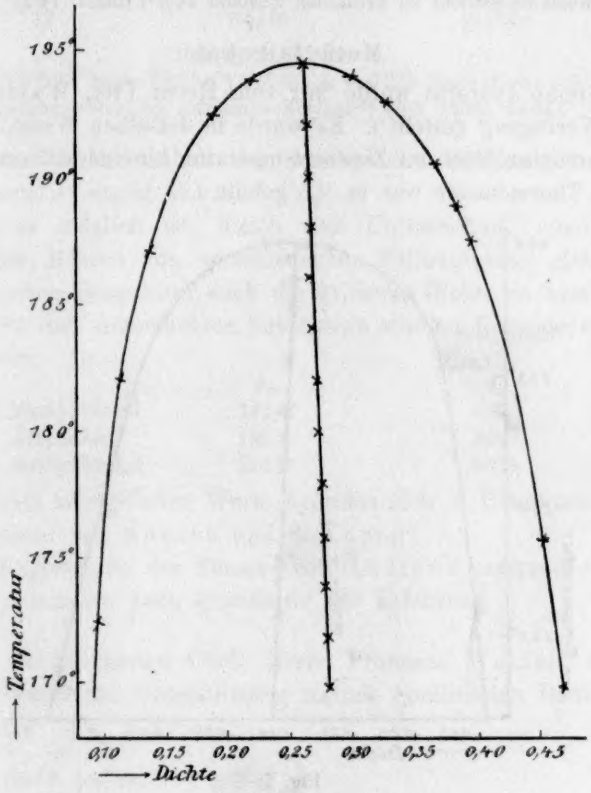


Fig. 3.

	N	δ	ϑ
↓	15	0·0952	172·6
↓	16	0·1167	182·15
↓	17	0·1389	187·15
↓	27	0·1822	192·3
↓	19	0·2231	194·05
↔	20	0·2558	194·5
↑	21	0·2843	194·1
↑	23	0·3094	193·5
↑	24	0·3593	190·8
↑	22	0·3734	188·9
↑	25	0·3844	187·3

	N	δ	ϑ
↑	26	0·4456	175·7
↑	28	0·4608	169·3

Daraus folgt:

$\vartheta_0 = 194{\cdot}4^0 \pm 0{\cdot}2^0$ (nach Young[1]) $194{\cdot}4^0$) und $\delta_0 = 0{\cdot}258$ (nach Young 0·2622).
Molekulargewicht im kritischen Zustand 74·5[2]) (theor. 74·1).

Methylalkohol.

Das reine Präparat wurde mir vom Herrn Prof. Walden freundlich zur Verfügung gestellt[3]). Es wurde in derselben Weise, wie Äther in die Versuchsröhren bei Zimmertemperatur hineindestilliert. Das angewandte Thermometer war in $^1/_2{}^0$ geteilt.

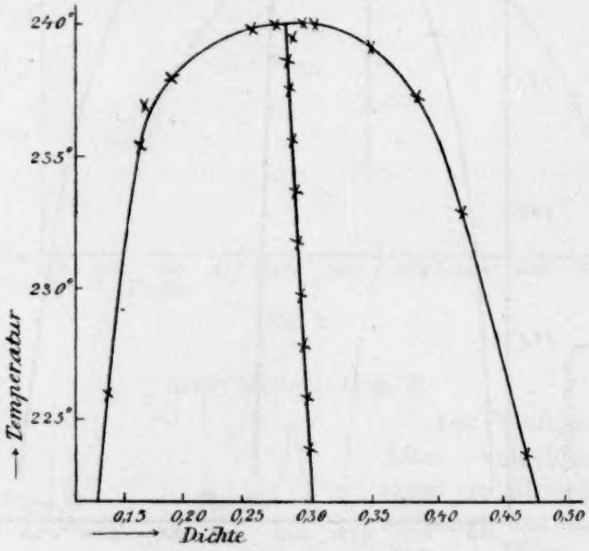


Fig. 5.

	N	δ	ϑ
↓	1	0·1353	225·85
↓	2a.	0·1676	236·20
↓	2b.	0·1744	237·55
↓	3	0·1904	238·40
↘	4	0·2514	240·00
↔	14	0·2689	240·10
↗	6	0·2800	239·90
↑	7	0·2900	240·30

[1]) Mathias, Point critique S. 180.
[2]) Nach van't Hoff, Vorlesungen **3**, 15.
[3]) Walden, Diese Zeitschr. **46**, 131 (1904).

	N	δ	ϑ
↑	13	0·2958	240·20
↑	8	0·3135	239·40
↑	9	0·3732	237·90
↑	10	0·4166	233·55
↑	11	0·4758	223·70
↑	12	0·5146	211·85

Daraus ergibt sich:

$\vartheta_0 = 240{\cdot}2° \pm 0{\cdot}2°$ (nach Young[1]) 240·0); $\delta_0 = 0{\cdot}275$ (nach Young 0·2722).

Molekulargewicht im kritischen Zustand[2]) 39·5 (theor. 32·04).

6. Fassen wir den Inhalt der vorliegenden Mitteilung nochmals kurz zusammen, so ergibt sich:

1. dass es möglich ist, durch eine Untersuchung einer Reihe Nattererscher Röhren von verschiedenem Füllungsgrade gleichzeitig mit der kritischen Temperatur auch die kritische Dichte zu bestimmen;

2. für die drei untersuchten Substanzen wurden folgende kritische Daten gefunden:

	ϑ_0	δ_0
Methylchlorid	143·0°	0·370
Äthyläther	194·4	0·258
Methylalkohol	240·2	0·275

3. die oben angegebenen Werte befinden sich in Übereinstimmung mit den Angaben von Kuenen und S. Young;

4. die Folgerungen der Theorie von Andrews entsprechen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ der Erfahrung.

Meinem hochverehrten Chef, Herrn Professor Walden, spreche ich für die freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

[1]) Mathias, loc. cit.

[2]) van't Hoff, loc. cit.

Riga, Polytechnikum, April 1904.

Die Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen.

Von

Johannes Brode.

1. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über „die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds" haben G. Bredig und J. H. Walton jr.[1]) experimentell nachgewiesen, dass in neutraler Lösung unter dem katalytischen Einfluss von Jodionen Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, und dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion erstens der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, zweitens der des Jodions proportional ist. In saurer Lösung wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf die Jodionen unter Jodausscheidung ein, und zwar ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion in ganz gleicher Weise abhängig von der Konzentration des Superoxyds und des Jodions, während das Wasserstoffion nicht direkt an der Reaktion teilnimmt, sondern nur katalytisch wirkt, wie durch Versuche von Magnanini[2]), Noyes und Scott[3]), sowie von mir[4]) nachgewiesen ist. Für die Reaktion I:

$$2\,H_2O_2\,[+\text{ katalyt. wirk. }J']=2\,H_2O+O_2$$

gilt die kinetische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt}=k_1 c_{H_2O_2} c_{J'}, \tag{1}$$

und für die Reaktion II:

$$H_2O_2+2\,H^{\cdot}+2\,J'=2\,H_2O+J_2,$$

die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt}=(k_2+k_2' c_{H^{\cdot}})\,c_{H_2O_2}\,.\,c_{J^{\cdot}}. \tag{2}$$

In letzterer wird, wie ich gezeigt habe[5]), das additive Glied $k_2' c_{H^{\cdot}}$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 114—119 (1903). — Diese Zeitschr. **47**, 185 bis 222 (1904).

[2]) Gazz. chim. ital. **20**, 320.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 118—132 (1895) und **19**, 602 (1896).

[4]) Diese Zeitschr. **37**, 263 (1901).

[5]) Loc. cit. S. 265.

annähernd gleich Null und ist zu vernachlässigen, wenn Wasserstoffsuperoxyd auf Jodkalium in sehr schwach saurer Lösung — ich benutzte in Tabelle 2 Versuch i $^1/_{103}$-norm. Essigsäure und in Versuch k (loc. cit. Seite 264) ein Gemisch von Essigsäure und Natriumazetat — einwirkt. Wir erhalten danach für Reaktion II die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c_{H_2O_2} \cdot c_{J'},$$

also genau dieselbe Formel wie für Reaktion I. Es fragt sich nun, ob auch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 denselben Wert haben, oder wodurch sie sich unterscheiden.

Für beide Reaktionen sind Messungen bei 25° ausgeführt, diese sind also direkt vergleichbar. Werden die Konzentrationen in Äquivalenten pro Liter, die Zeiten in Minuten ausgedrückt, so ergibt sich für Reaktion I nach Walton (loc. cit. Seite 194 Tabelle 6):

	$c_{KJ} (= c_{J'})$	$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{c_{H_2O_2}}$	$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{c_{H_2O_2} c_{KJ}} = k_1$ [1]
1.	0·00699	0·00945	1·35
2.	0·01032	0·01393	1·35
3.	0·02065	0·02787	1·35
4.	0·02317	0·03088	1·33
5.	0·03082	0·04100	1·33
6.	0·03684	0·04761	1·29
			Mittel 1·33

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion II sind von Noyes und Scott (loc. cit. S. 125) folgende Werte erhalten:

Nr.	Anfängliche Konzentration von H_2O_2	HJ	KJ	$k_2 + k_2' c_H$
2.	0·02	0·01	0·01	0·81
3.	0·02	0·01	—	0·73
4.	0·01	0·01	0·01	0·82
5.	0·01	0·01	—	0·79
6.	0·01	0·005	0·005	0·67
8.	0·005	0·005	—	0·74

Da die Zahlen der letzten Kolumne vorstehender Tabelle mit der Konzentration des Wasserstoffions sich nur wenig ändern, ist ersichtlich,

[1] Der Mittelwert der bei Benutzung von *NaJ* und NH_4J von Walton gefundenen Zahl (loc. cit. S. 198) weicht nur wenig ab. Der Dissoziationsgrad, mit welchem bei exakter Berechnung von k_1 noch zu dividieren wäre (siehe Walton S. 200), ist nicht berücksichtigt, da er bei Berechnung von k_2, wo es sich um ungefähr dieselbe Konzentration einer Jodkaliumlösung handelt, ebenfalls nicht in Rechnung gezogen ist.

dass das additive Glied $k_2' c_H$ nur einen geringen Bruchteil des Ganzen ausmacht und gegenüber k_2 fast vernachlässigt werden kann. Als richtigsten Wert für k_2 könnte man aus obigen Daten vielleicht den niedrigsten der für die Grösse $k_2 + k_2' c_H$ gefundenen einsetzen, also $k_2 = 0{\cdot}67$.

Einwandsfreier lässt sich aus meinen Versuchen i und k (Tabelle 2) die Grösse k_2 berechnen, da hier wegen der äusserst niedrigen Konzentration des Wasserstoffions dessen katalytischer Einfluss, und somit auch das Glied $k_2' c_H$ zu vernachlässigen ist. Diese Tabellen ergeben entsprechend berechnet:

Anfangskonzentration: $c_{H_3O_2} = 0{\cdot}0097$
" $c_{KJ} = 0{\cdot}0097$

i. $c_{CH_3CO_2H} = 0{\cdot}097$.

t	x	k_2
12	0·000626	0·60
24	0·001188	0·60
55	0·002834	0·60
75	0·00288	0·56
		Mittel 0·59

k. $c_{CH_3CO_2H} = 0{\cdot}0097$.
$c_{CH_3CO_2Na} = 0{\cdot}0194$.

t	x	k_2
12	0·00600	0·56
24	0·001196	0·61
40′	0·001844	0·61
55′	0·002314	0·59
		Mittel 0·60

Der richtige Wert für k_2 dürfte ein wenig höher liegen als 0·60, da in der Rechnung nicht berücksichtigt ist, dass die Konzentration des Jodions durch Komplexbildung mit freiem Jod geringer wird; dieser Einfluss macht sich namentlich in den letzten Werten der beiden Versuchsreihen geltend, wo die Reaktion bis zu etwa 30% bereits beendet ist.

Wir haben also gefunden: für Reaktion I $k_1 = 1{\cdot}33$,
für Reaktion II $k_2 = 0{\cdot}61$.

Wenn wir bedenken, dass die Geschwindigkeiten zweier verschiedener Reaktionen im allgemeinen in ganz verschiedener Grössenordnung liegen, sich sehr leicht um das Tausend- und Millionenfache unterscheiden, so ist es auffällig, dass wir bei den obigen beiden Reaktionen, für welche dieselbe Geschwindigkeitsformel gilt, die Werte für die Konstanten auch in der gleichen Grössenordnung finden. Wir müssen es sogar als experimentell erwiesen betrachten, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd unter dem katalytischen Einfluss der Jodionen gerade doppelt so gross ist wie die der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodion in saurer Lösung unter Entwicklung freien Jods. Die Abweichung 0·61 : 1·33 anstatt 0·665 : 1·33 liegt innerhalb der Versuchsfehler und erklärt sich wohl auch dadurch, dass die Messungen von verschiedenen Forschern mit verschiedenen Präparaten und verschiedenem destilliertem Wasser ausgeführt sind.

2. Nach den Annahmen[1]), welche über den Verlauf beider Reaktionen gemacht sind, liess sich dieses Resultat erwarten, und darin, dass es tatsächlich erhalten ist, liegt ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahmen. Der Mechanismus beider Reaktionen wird dadurch erklärt[1]), dass das Wasserstoffsuperoxyd zunächst das Jodion zu Hypojodit oxydiert, welches dann sehr rasch einerseits mit dem übrigen Superoxyd unter Sauerstoffentwicklung, anderseits mit den vorhandenen Wasserstoff- und Jodionen unter Wasserbildung und Jodausscheidung reagiert nach folgenden Gleichungen:

für Reaktion I:		für Reaktion II:	
a.	$H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$	a.	$H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$
b.	$OJ' + H_2O_2 = H_2O + O_2 + J'$	b.	$OJ' + 2H' + J' = H_2O + J_2$
Gesamtreaktion	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$		$H_2O_2 + 2H' + 2J' = 2H_2O + J_2$

Die Stufe a ist in beiden dieselbe, daher muss auch die Geschwindigkeitsfunktion für die beiden, in ihren Endprodukten ja ganz verschiedenen Reaktionen genau dieselbe sein, nur mit dem Unterschied, dass in der Reaktion I Wasserstoffsuperoxyd nicht nur durch Reaktion in der Stufe a, sondern gleichzeitig dieselbe Menge durch Reaktion in der Stufe b verschwindet. Da nun ja die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen I und II durch Konzentrationsabnahme des Wasserstoffsuperoxyds in der Zeiteinheit gegeben ist, so folgt daraus, dass die Geschwindigkeit der Reaktion I gerade doppelt so gross sein muss als die der Reaktion II, eine Bedingung, die, wie oben gezeigt, tatsächlich experimentell erwiesen ist. Bemerken möchte ich hierbei noch, dass aus den Geschwindigkeitsmessungen sich nicht ersehen lässt, ob das entstehende Zwischenprodukt Hypojodit oder ein anderer Stoff ist, sondern nur, dass durch alleinige Reaktion zwischen Peroxyd und Jodion irgend ein Stoff entsteht, welcher mit 1 Mol H_2O_2, resp. 2 Mol HJ äusserst rasch unter Sauerstoffentwicklung, resp. unter Jodabscheidung weiter reagiert. Aus dem rein chemischen Verhalten ist es allerdings mehr als wahrscheinlich, dass der fragliche Stoff tatsächlich Hypojodit ist.

3. Aus dem hier gewonnenen Ergebnis lässt sich theoretisch schliessen, 1. dass alle Stoffe, welche die Reaktion $H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2$ katalytisch beeinflussen, auch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in neutraler Lösung durch Gegenwartswirkung von Jodion entsprechend erhöhen, vorausgesetzt, dass sich die Katalysatoren in saurer Lösung in demselben Zustande befinden wie in neutraler; 2. dass auch andere

[1]) Noyes, loc. cit. 18, 131. — Brode, loc. cit. 263. — Förster und Gyr, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 1 (1903). — Walton, loc. cit. 214.

Oxydationen durch Wasserstoffsuperoxyd unter katalytischer Wirkung des Jodions derselben Geschwindigkeitsformel mit einer Konstanten erfolgen, welche den ermittelten gleich oder ein einfaches Multiplum derselben ist. Vorausgesetzt ist natürlich hierbei, dass die in diesem Falle eintretende zweite Zwischenreaktion b. mit wesentlich grösserer Geschwindigkeit als a. und die direkte Reaktion verhältnismässig langsam verläuft. Ferner ist es nötig, dass die Geschwindigkeit dieser neuen Stufe wesentlich grösser ist, als die Wirkung zwischen Hypojodit und Superoxyd nach Gleichung Ib. Denn sonst erhalten wir nur Zersetzung des Superoxyds, nicht aber Entstehung eines neuen Produktes. Daher erklärt es sich auch, dass Walton in neutraler und alkalischer Lösung (loc. cit. Seite 206) bei der Wirkung von Superoxyd auf Jodion keine Jodatbildung erhielt, trotzdem Hypojodit, welches ja auch hier intermediär entstehen muss, nach Untersuchung von Schwicker[1]) mit ganz bedeutend grosser Geschwindigkeit reagiert nach der Gleichung:

$$3\,OJ' = JO_3' + 2\,J'.$$

Es ist eben hier die Reaktion $OJ' + H_2O_2 = H_2O + J' + O_2$ ungleich grösser, so dass obige Reaktion gar nicht zur Wirkung kommt. Sowohl die Reaktion II b. $OJ' + H_2O_2 = H_2O + J' + O_2$, wie die Reaktion $OJ' + 2\,H^{\cdot} + J' = H_2O + J_2$ verlaufen derartig rasch, dass die Geschwindigkeit von jeder einzelnen sich nicht messen lässt. Aus der Tatsache, dass in saurer Lösung letztere und nicht erstere verläuft, lässt sich schliessen, dass die Geschwindigkeit letzterer Reaktion erheblich grösser ist als ersterer. In äusserst schwach saurer, fast neutraler Lösung werden beide Reaktionen nebeneinander verlaufen, und durch Bestimmung der hierbei vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration und des Verhältnisses zwischen entwickeltem Sauerstoff und ausgeschiedenem Jod würde sich auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen ermitteln lassen.

4. Durch Untersuchungen von Harcourt und Esson[2]) ist festgestellt, dass die Geschwindigkeit der unter Jodionenkatalyse verlaufenden Reaktion:

$$H_2O_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + Na_2S_4O_6 + 2\,Na^{\cdot}$$

bei grosser Verdünnung und saurer Lösung[3]) proportional ist der Kon-

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 303–314 (1895).

[2]) Phil. trans. **157**, 117 (1867). — Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**[2], 204, und Brode, Diese Zeitschr. **37**, 305 (1901).

[3]) Unter andern Umständen treten andere Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat ein (vgl. A. Nabl, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3093. 3554. (1900), so dass obige Reaktion nicht gemessen werden kann.

zentration des Superoxyds und des Jodions, unabhängig von der Konzentration des Thiosulfats, also derselben kinetischen Formel folgt, wie die oben besprochenen Reaktionen. Ob auch die Geschwindigkeitskonstante denselben Wert hat, lässt sich aus den Versuchen dieser englischen Forscher schwer ersehen, da ihre Versuche in anderer Art und bei anderer Temperatur angestellt waren. Dass die Geschwindigkeit obiger Reaktion tatsächlich vollständig gleich der der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff ist, lässt sich leicht durch folgende Versuche beweisen.

I. Zu einem mit etwas Stärkelösung versetzten Gemisch von nicht allzu verdünnter Jodkaliumlösung und Essigsäure wird eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter sehr verdünnter Thiosulfatlösung und darauf eine bestimmte Menge verdünnten Wasserstoffsuperoxyds gesetzt. Mittels eines Chronometers oder Metronoms wird die Zeit bestimmt, bis Blaufärbung auftritt, also das gesamte Thiosulfat verbraucht ist. Während dieser Zeit vollzieht sich in Summa nur die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat, während der Versuchszeit bleibt die Konzentration des Jodions konstant, es wirkt also nur katalytisch, freies Jod tritt erst nach Verbrauch des gesamten Thiosulfats und bei Beendigung der Versuchszeit auf.

II. Zu derselben Menge des Gemisches ohne Thiosulfat wird dieselbe Menge Superoxyd gesetzt; hierbei tritt sofort Blaufärbung durch freies Jod auf; da kein Thiosulfat zugegen ist, vollzieht sich hier ausschliesslich die Reaktion $H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2$. Die Zeit wird wiederum gemessen. Nachdem etwas weniger als die Zeit, welche in Versuch I nötig war, um die dort anwesende Menge Thiosulfat umzusetzen, verflossen ist, wird dieselbe Menge Thiosulfat, wie sie bei Versuch I sofort zu Anfang zugesetzt war, hinzugefügt. Bei richtiger Durchführung des Versuchs verschwindet jetzt die Blaufärbung einen Augenblick und tritt sofort, wenn also genau dieselbe Zeit, welche Versuch I erfordert hatte, verflossen ist, von neuem auf.

Hierdurch ist bewiesen, dass bei gleichen Konzentrationen in derselben Zeit dieselbe Menge Thiosulfat durch Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds unter Jodionenkatalyse nach Versuch I verbraucht wird, wie nach Versuch II freies Jod aus Jodionen entsteht. Durch diese einfachen Versuche, welche sich sehr gut zur Demonstration eignen, habe ich bereits im Jahre 1901[1]) auf kinetischem Wege den exakten Nachweis geliefert, dass die katalytische Wirkung der Jodionen in der

[1]) Chemiker-Zeitung 1901, 1116.

betreffenden Reaktion ausschliesslich auf einer mit bestimmter Geschwindigkeit verlaufenden Zwischenreaktion beruht, während die zweite Zwischenreaktion mit unmessbar grosser, die direkte Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodion mit so kleiner Geschwindigkeit verläuft, dass sie vernachlässigt werden kann. Ich habe früher angenommen, dass bei dieser Katalyse intermediär freies Jod entstehen müsste. Diese Annahme ist nicht nötig, da das zunächst ja entstehende Hypojodit vielleicht direkt in saurer Lösung ebenso auf Thiosulfat wirkt wie freies Jod.

Bei analogen Reaktionen, in denen das Thiosulfat durch ein anderes Reduktionsmittel (z. B. arsenige Säure) ersetzt ist, werden wir, wenn die zweite Zwischenreaktion verhältnismässig rasch verläuft, dieselbe Konstante oder ein einfaches Multiplum derselben erhalten. Letzteres ist dann zu erwarten, wenn das Wasserstoffsuperoxyd sich nicht nur an der ersten, sondern wenn, wie dies ja bei der Zersetzung des Superoxyds unter Jodionenkatalyse der Fall ist, auch an der zweiten Zwischenreaktion beteiligt, wenn also z. B. eine von Bredig und Walton als „zirkuläre" bezeichnete Katalyse vorliegt, oder wenn, was dasselbe ist, in der Luther-Schilowschen Ausdrucksweise Aktor und Akzeptor identisch sind.

5. Durch die Arbeit von Walton ist meines Erachtens zum ersten Male an einer sogenannten Reaktion erster Ordnung der Beweis erbracht, dass die katalytische Wirkung auf einer bestimmten Zwischenreaktion beruht, welche ihrerseits zweiter Ordnung ist[1]). Nun ist meines Wissens keine Reaktion erster Ordnung bekannt, welche ohne einen Katalysator eine überhaupt messbare Geschwindigkeit besässe; vielmehr ist die Geschwindigkeit dieser Reaktionen nicht nur der Konzentration des reagierenden Stoffes, sondern auch der des Katalysators proportional. In den wenigen Fällen, in welchen die Konzentrationsfunktion des Katalysators keine lineare ist, handelt es sich wahrscheinlich um Superposition verschiedener Geschwindigkeiten (z. B. in einem inhomogenen System Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit). Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass der Mechanismus dieser sämtlichen Reaktionen auf Zwischenreaktionen beruht, welche genau nach demselben Schema, wie die Waltonsche Reaktion verlaufen. Nach der kinetischen Auffassung des Reaktionsmechanismus ist bei einer chemischen Reaktion das Zusammentreffen mehrerer Molekeln in einem Punkte erforderlich. Nun treffen in einem Punkte im allgemeinen nur zwei Molekeln zu-

[1]) Vgl. allenfalls H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 866 (1903).

sammen, es müsste daher jede Reaktion proportional der Konzentration zweier Stoffe oder, wenn nur ein Stoff zur Reaktion kommt, dem Quadrat der Konzentration dieses Stoffes sein. Mit den bisher ausgeführten Untersuchungen steht diese Annahme im besten Einklang, denn weder eine Reaktion erster Ordnung ohne Katalysator, noch eine Reaktion dritter oder höherer Ordnung aufzufinden, ist bisher mit Sicherheit gelungen. Bei den Reaktionen, welche nach den Angaben der Forscher dritter Ordnung sein sollen, ist bisher nur nachgewiesen, dass die Konstanten dritter Ordnung für den Gesamtverlauf besser stimmen als die zweiter Ordnung, aber eine befriedigende Übereinstimmung dieser Konstanten untereinander, wie dies die Konstanten zweiter Ordnung bei verschiedenen Reaktionen zeigen, ist niemals gefunden. Überall da, wo wir nach dem Gesamtverlauf nicht glatt eine Reaktion zweiter Ordnung finden, haben wir es nach meiner Überzeugung mit einer Superposition der Geschwindigkeit verschiedener Zwischenstufen zu tun, welche für sich allein nur in den seltensten Fällen der Messung zugänglich sind[1]).

Zusammenfassung.

Es ist der Beweis erbracht, dass die Geschwindigkeit der drei Reaktionen:

I. $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$ [unter Jodionenkatalyse in neutraler Lösung],

II. $H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2$ [in saurer Lösung],

III. $H_2O_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + Na_2S_4O_6 + 2\,Na^{\cdot}$ [unter Jodionenkatalyse in verdünnter saurer Lösung]

derselben Geschwindigkeitsfunktion $\frac{dx}{dt} = k c_{H_2O_2} c_{J'}$ folgt, und dass die Konstanten für Reaktion II und III untereinander gleich sind, während die der Reaktion I doppelt so gross ist. Diese Tatsache ist darauf zurückgeführt, dass bei allen drei Reaktionen die Geschwindigkeit ein und derselben Zwischenreaktion (wahrscheinlich $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$)

---

[1]) Die von mir für die Molybdänsäurekatalyse (Diese Zeitschr. **37**, 274. 1901) ermittelte Formel $\frac{dx}{dt} = k\left(c_{H_2O_2} + \frac{k'}{k} c_{Kat}\right) c_{J'}$ erklärt sich in einfacher Weise dadurch, dass sich die Geschwindigkeiten der Reaktionen zwischen Permolybdänsäure + HJ und H_2O_2 + HJ addieren, also durch Superpositionen zweier Reaktionen, welche jede für sich zweiter Ordnung ist. Auch in den von Federlin (Diese Zeitschrift **41**, 565. 1902) untersuchten Fällen haben wir es mit kompliziertern Superpositionen solcher Reaktionen zu tun.

gemessen ist, und bei Reaktion I in der zweiten unmessbar rasch verlaufenden Zwischenreaktion das in der ersten Zwischenstufe gebildete Produkt mit einem Mol H_2O_2 von neuem reagiert.

Es ist die Annahme ausgesprochen und begründet, dass sämtliche Reaktionen der Formel $\frac{dx}{dt} = kc_1c_2$ (oder kc^2) folgen, und dass da, wo der Gesamtverlauf einer Reaktion dieser Formel nicht folgt, es sich um eine Superposition verschiedener Geschwindigkeiten handelt.

Institut für physikalische Chemie
und Elektrochemie der Technischen Hochschule,
Karlsruhe i./B., März 1904.

Der Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen.

Von

Friedrich Auerbach.

Inwieweit in Schwefelquellen der Schwefelwasserstoff in freiem oder gebundenem Zustande anzunehmen sei, ist schon vielfach diskutiert worden. Die zur Bestimmung der einzelnen Anteile desselben von Rogers, Simmler, Fresenius[1]) u. a. vorgeschlagenen Methoden halten aber einer physikalisch-chemischen Kritik nicht stand. Die genannten Autoren bestimmen den freien Schwefelwasserstoff durch Austreiben, resp. Verdrängen mittels indifferenter Gase; jede solche dynamische Methode muss aber mit Verschiebungen der Gleichgewichte in der Lösung verknüpft sein und kann daher über den ursprünglichen Zustand keine Auskunft geben. Das wäre nur auf statischem Wege, z. B. durch Messung des H_2S-Partialdruckes oder durch Verteilungsversuche möglich — Verfahren, die bei den geringen Mengen, um die es sich überhaupt handelt, schwer ausführbar sein dürften. Dagegen lassen sich die einzelnen Anteile theoretisch leicht berechnen, wenn eine Gesamtanalyse des betreffenden Mineralwassers vorliegt. Das Prinzip hierfür ist bereits von Fresenius richtig angedeutet worden, wenn er sagt:

„Kohlensäure treibt aus Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff aus, wie umgekehrt Schwefelwasserstoff aus doppelkohlensaurem Natrium auch Kohlensäure austreibt. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung geltend; je vorwaltender daher die freie Kohlensäure, um so kleiner wird in einem kohlensaures Natrium enthaltenden Wasser die Menge des gebundenen und um so grösser die des freien Schwefelwasserstoffs sein[2])."

Die quantitativen Verhältnisse ergeben sich aus der Aviditätslehre. Bezeichnet man die elektrolytische Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs mit k_s, diejenige der Kohlensäure mit k_c, so gilt:

[1]) Siehe Fresenius, Quantitative Analyse (6. Aufl.) II, 1887, 192 u. 229.

[2]) Loc. cit. S. 231.

$$\begin{aligned} [H'].[HS'] &= k_s.[H_2S] \\ [H'].[HCO_3'] &= k_c.[H_2CO_3] \end{aligned}$$

$$\frac{[HS']}{[HCO_3']} = \frac{k_s}{k_c} \cdot \frac{[H_2S]}{[H_2CO_3]}$$

oder:

$$\frac{[HS']}{[H_2S]} = \frac{k_s}{k_c} \cdot \frac{[HCO_3']}{[H_2CO_3]}.$$

Nach den Untersuchungen von Walker und Cormack[1]) haben die beiden Dissoziationskonstanten die Werte:

$$k_s = 0{\cdot}57 \,.\, 10^{-7},$$
$$k_c = 3{\cdot}04 \,.\, 10^{-7}.$$

Während sich die letztere Zahl den frühern Bestimmungen gut anschliesst und als einwandsfrei gelten kann, war die Konstante für H_2S von Th. Paul[2]) höher, nämlich zu $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ gefunden worden. Ich hielt daher eine Neubestimmung für angezeigt.

Nach einer Reihe von Vorversuchen wandte ich schliesslich folgendes Verfahren an. Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein etwa $^3/_4$ Liter fassender Erlenmeyerscher Kolben, durch dessen Gummistopfen geführt waren: 1. ein bis in die Nähe des Bodens reichendes Heberrohr, 2. ein ebenso langes Gaszuleitungsrohr, 3. ein unter dem Stopfen endendes Gasableitungsrohr, 4. zwei mit Quecksilber gefüllte Glasröhren, in welche die Elektroden — horizontale blanke Platinscheiben — eingeschmolzen waren. Platinierte Elektroden hatten sich als unzweckmässig erwiesen, da der Platinmohr anscheinend H_2S zurückhält und bei der weitern Benutzung nur allmählich wieder an das Wasser abgibt. Das Gefäss wurde zu etwa $^2/_3$ mit Leitfähigkeitswasser gefüllt (das nach den Angaben von Th. Paul[3]) hergestellt und aufbewahrt war), in einem Thermostaten von 18° befestigt und mit dem Widerstandsbestimmungsapparat (Induktorium und Telephon) verbunden. Um die Leitfähigkeit des Wassers noch zu verringern, wurde nunmehr durch das Gefäss ein Luftstrom geleitet, der vorher verdünnte H_2SO_4, konzentrierte H_2SO_4, vier grosse U-Röhren mit Natronkalk und zwei Waschflaschen mit Wasser passiert hatte. Es gelang auf diese Weise, $\varkappa$ bis auf etwa $0{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ herabzudrücken. Zur Vermeidung von Oxydationswirkung der Luft auf den Schwefelwasserstoff wurde dieselbe durch einen Wasserstoffstrom (aus Zn und H_2SO_4 entwickelt, durch $KMnO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $NaOH$, H_2O gereinigt) verdrängt. Die Leitfähigkeit des Wassers

[1]) Journ of Chem. Soc. **77**, 5 (1900).
[2]) Chemiker-Zeitung 1899, 535.
[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **31**, 19 (1900).

wurde dabei mitunter noch etwas erniedrigt, niemals erhöht. Nun leitete ich in langsamem Strome Schwefelwasserstoff ein; um denselben möglichst frei von andern leitenden Substanzen, insbesondere von Kohlensäure zu erhalten, entwickelte ich ihn durch Eintropfen einer frisch filtrierten Schwefelbaryumlösung in verdünnte Schwefelsäure und wusch noch durch Schwefelbaryumlösung und Wasser. Die Leitungen für kohlensäurefreie Luft, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff waren durch T-Stücke und Quetschhähne passend verbunden, so dass während des Versuches das Gefäss von der Aussenluft völlig abgeschlossen blieb. War die ständig mit dem Telephon verfolgte Leitfähigkeit durch Auflösung von H_2S auf annähernd den gewünschten Wert gestiegen, so wurden Gaszu- und -ableitungsrohr fest verschlossen und das Gefäss mit der Hand vorsichtig so lange geschüttelt, bis sich die Flüssigkeit mit der darüber befindlichen H_2S-Atmosphäre ins Gleichgewicht gesetzt hatte, und die Leitfähigkeit völlig konstant geworden war. Die letztere wurde nun nach nochmaligem Umschütteln endgültig abgelesen, und zwar bei drei verschiedenen Vergleichswiderständen. Unmittelbar nach der Ablesung entnahm ich aus dem Gefäss durch den mit Quetschhahn versehenen Heber (nach Weglaufenlassen der ersten Anteile) drei Proben zur Analyse, indem ich solche in möglichst kurzem Strahle in drei mit 20 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und etwa 200 ccm Wasser beschickte und dann samt Gummistopfen tarierte Erlenmeyer fliessen liess. Die Mengen des entnommenen Schwefelwasserstoffwassers wurden durch Wägung der Kölbchen festgestellt und das nicht verbrauchte Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Übereinstimmung der drei Analysen diente zur Kontrolle der Gleichmässigkeit des Gefässinhaltes. Z. B. wurde in einem Falle gefunden:

	Tara	Brutto	H_2S-Lösung	ccm J (0·1022-n.)	ccm Thiosulfat (0·09694-n.)	v
a.	342·15	415·20	73·05	20·00	14·25	232·1
b.	316·40	411·25	94·85	20·00	12·56	233·3
c.	295·10	379·50	84·40	20·00	13·54	234·6
						233·3

Die Abweichungen vom Mittel erreichten in keinem Falle 1% des Wertes. Zu jedem neuen Versuche wurde das Leitfähigkeitsgefäss sorgfältig gereinigt und frisch beschickt.

Die Resultate einer solchen Versuchsreihe finden sich in der folgenden Tabelle. Die Bezeichnungen sind die üblichen, die Einheit der Leitfähigkeit reziproke Ohm. Zur Berechnung von k wurde Λ_∞ in Übereinstimmung mit Walker (dessen Zahlen sich auf Quecksilberein-

heiten beziehen) und Paul zu 380 angenommen (318 für H', 62 für HS'). $\varkappa_0$ bedeutet die spezifische Leitfähigkeit des reinen Wassers in jedem Einzelversuche. Die Kapazität des Gefässes wurde mit $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung zu 0·0721 festgestellt. In dem vorletzten Versuche wurde der Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen entwickelt, was also keinen Unterschied ausmacht.

Leitfähigkeit von Schwefelwasserstoffwasser.
Temperatur: 18° ± 0·05°.

v	$\varkappa_0 . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	Λ	$k . 10^7$	Abweichung vom Mittel
22·56	0·6	23·83	0·538	0·890	— 1·7%
35·9	0·45—0·5	19·16	0·688	0·914	+ 0·9
69·9	0·45—0·5	13·65	0·954	0·904	— 0·2
113·9	0·5	10·75	1·224	0·914	+ 0·9
233·3	0·6	7·47	1·743	0·906	—
				Mittel 0·906	

Die geringe Leitfähigkeit des Wassers wurde nicht in Abzug gebracht, da sie wahrscheinlich grösstenteils noch von Kohlensäure herrührt, deren Dissoziation durch die Massenwirkung des eingeleiteten Schwefelwasserstoffs, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, so zurückgedrängt wird, dass sie nicht mehr in Betracht kommt.

Die Konstante beträgt also $0{\cdot}91 . 10^{-7}$ und liegt etwa in der Mitte zwischen den von Walker und von Paul gefundenen Werten.

Das Verhältnis $k_s : k_c$ beträgt $\frac{0{\cdot}91 . 10^{-7}}{3{\cdot}04 . 10^{-7}} = 0{\cdot}3$, und es wird:

$$\frac{[HS']}{[H_2S]} = 0{\cdot}3 \frac{[HCO_3']}{[H_2CO_3]}.$$

Die für die Berechnung nötige Konzentration der freien Kohlensäure kann ebenfalls nicht direkt bestimmt werden; die üblichen Methoden, mögen sie auf Austreiben oder auf Titration beruhen, sind aus demselben Grunde anfechtbar wie beim Schwefelwasserstoff. In Wässern, die sonst nur Salze stärkerer Mineralsäuren enthalten, ergibt sich die freie Kohlensäure sehr einfach: der Überschuss sämtlicher Kationenäquivalente über die Anionenäquivalente der übrigen Säuren muss den Hydrokarbonationen[1]) entsprechen; der Rest der Gesamtkohlensäure ist als frei anzusehen. Sind aber Kohlensäure und Schwefelwasserstoff

[1]) Die Bezeichnung der sauren Salze und ihrer Anionen durch die Vorsilbe „hydro-" (eventuell „dihydro-") erscheint als die zweckmässigste und sollte allgemein durchgeführt werden. Der Möglichkeit einer Verwechslung mit den „hydroschwefligsauren" Salzen könnte durch Wahl eines geeignetern Namens für die letztern vorgebeugt werden.

gleichzeitig vorhanden, so müssen beide Rechnungen kombiniert werden. Nennt man die molekularen Konzentrationen von:

Gesamtkohlensäure	C,
freier Kohlensäure	c,
HCO_3'	c',
Gesamtschwefelwasserstoff	S,
H_2S	s,
HS'	s',

endlich d die Differenz der Anionenäquivalente aller stärkern Säuren von sämtlichen Kationenäquivalenten (also die für HS' und HCO_3' verfügbaren Kationen), so gelten die Gleichungen:

$$c + c' = C,$$
$$s + s' = S,$$
$$c' + s' = d,$$
$$\frac{s'}{s} = 0{\cdot}3 \cdot \frac{c'}{c}.$$

Daraus ergibt sich:

$$s = \frac{C + 1{\cdot}7\,S - 0{\cdot}7\,d}{1{\cdot}4} \pm \sqrt{\left(\frac{C + 1{\cdot}7\,S - 0{\cdot}7\,d}{1{\cdot}4}\right)^2 - \frac{S}{0{\cdot}7}(C + S - d)},$$

und die übrigen Unbekannten s', c und c' auf einfachem Wege.

So ist es möglich, in Schwefelwässern den Gehalt an freiem und gebundenem Schwefelwasserstoff, freier und gebundener Kohlensäure auf rechnerischem Wege mit wahrscheinlich sehr guter Annäherung zu ermitteln. Die Annahme völliger Dissoziation der Hydrosulfide und Hydrokarbonate bedeutet eine in Anbetracht der grossen Verdünnung gerechtfertigte Vernachlässigung.

Die Anwendung dieser Berechnung auf Mineralquellen führt zu nicht uninteressanten Ergebnissen, da es sehr wohl möglich ist, dass die therapeutische Wirkung der Schwefelwässer, wo überhaupt vorhanden, von der Bindungsform des Schwefels abhängt, wie dies von ärztlicher Seite vermutet wird.

Die folgenden Beispiele verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. L. Grünhut in Wiesbaden, der sich mit mir an der Verwertung der theoretischen Überlegungen beteiligte.

Schwefelquelle in Langenbrücken (Analyse von R. Bunsen).

Gefunden (Millimol in 1 kg): $C = 14{\cdot}10$, $S = 0{\cdot}5531$, $d = 9{\cdot}093$.

Berechnet:

$$[H_2CO_3] = 5{\cdot}199$$
$$[HCO_3'] = 8{\cdot}905$$
$$[H_2S] = 0{\cdot}365$$
$$[HS'] = 0{\cdot}188$$

Dagegen hatte Bunsen auf dynamischem Wege (durch Auskochen im Vakuum) gefunden: $[H_2S] = 0{\cdot}2905$.

Zwei extreme Fälle bilden der Stahlbrunnen in Langenschwalbach (Analyse von R. Fresenius) und die Wiesenquelle in Landeck (Analyse von L. Meyer). Bei ersterm ($C = 75{\cdot}68$, $S = 0{\cdot}0034$, $d = 7{\cdot}94$) ist der Gehalt an freier Kohlensäure so gross, dass s' nahezu $= 0$ wird, also der Schwefelwasserstoff als völlig frei angenommen werden muss.

Dagegen ist in der Landecker Wiesenquelle ($C = 0{\cdot}7942$, $S = 0{\cdot}0587$, $d = 1{\cdot}581$) freie Kohlensäure praktisch überhaupt nicht vorhanden, sondern neben Hydrokarbonat noch erhebliche Mengen Karbonat; daher wird $s = 0$, und die Gesamtmenge des Schwefelwasserstoffs muss als Hydrosulfidion aufgefasst werden. Die direkte Bestimmung durch L. Meyer (Austreiben im Wasserstoffstrom) hatte auch hier zu einem unrichtigen Ergebnis, nämlich 0·0176 Millimol freier H_2S, geführt.

Stellt man eine ähnliche Überlegung für die Borsäure an, so lautet die entsprechende Gleichung:

$$\frac{[BO_2']}{[HBO_2]} = \frac{k_b'}{k_c} \cdot \frac{[HCO_3']}{[H_2CO_3]}.$$

Die Borsäure ist aber noch schwächer; ihre Dissoziationskonstante beträgt nach Walker[1]) $1{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$, also wird:

$$\frac{k_b}{k_c} = \frac{1{\cdot}7}{304} \text{ und } \frac{[BO_2']}{[HBO_2]} = \frac{1}{180} \cdot \frac{[HCO_3']}{[H_2CO_3]},$$

d. h. das Verhältnis der gebundenen zur freien Borsäure beträgt nur $^1/_{180}$ von dem Verhältnis der gebundenen zur freien Kohlensäure. In allen in Betracht kommenden Mineralwässern sind aber so erhebliche Mengen freier Kohlensäure gelöst, dass die BO_2'-Menge nach obiger Gleichung vernachlässigt und die Borsäure praktisch als frei angesehen werden kann. Dieser Schluss wird durch Leitfähigkeitsmessungen, die L. Grünhut[2]) an mit Kohlensäure gesättigten Boraxlösungen ausführte, vollauf bestätigt. Man könnte einwenden, dass nicht die einfache Säure, sondern Polyborsäuren in Frage kommen, die einen stärkern Säurecharakter aufweisen. Nach den einschlägigen Arbeiten von Kahlenberg und Schreiner[3]), Shelton[4]) und mir[5]) kann es sich jedoch unter den Bedingungen der Mineralwässer, praktisch gesprochen, nur um einfache

[1]) Loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **48**, 569 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 547 (1896). [4]) Diese Zeitschr. **43**, 494 (1903).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 353 (1903). Dort habe ich den Anteil von Monoborat und Polyborat in borsäurehaltigen Lösungen quantitativ festgestellt.

Säure handeln, die als völlig frei anzunehmen ist[1]). Für die noch schwächern Säuren, wie Kieselsäure und Titansäure, gilt natürlich der gleiche Schluss.

Endlich kann man die gleiche Formel auf das zweite Wasserstoffatom der Kohlensäure selbst anwenden. Nach Bodländer[2]) ist die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure:

$$\frac{[H^{\cdot}].[CO_3^{''}]}{[HCO_3^{'}]} = 1{\cdot}295\,.\,10^{-11}.$$

Daher wird:

$$\frac{[CO_3^{''}]}{[HCO_3^{'}]} = \frac{1{\cdot}295.10^{-11}}{3{\cdot}04.10^{-7}} \cdot \frac{[HCO_3^{'}]}{[H_2CO_3]} = \frac{1}{23500} \cdot \frac{[HCO_3^{'}]}{[H_2CO_3]}.$$

Mit andern Worten: bei Gegenwart irgend erheblicher Mengen freier Kohlensäure ist der Betrag an CO_3''-Ionen so gering, dass er ohne weiteres zu vernachlässigen ist.

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs bei 18° beträgt $0{\cdot}91\,.\,10^{-7}$.

2. Aus der Aviditätsformel lassen sich in Schwefelquellen die Anteile an freiem und gebundenem Schwefelwasserstoff, freier und gebundener Kohlensäure berechnen.

3. In Mineralwässern, sofern dieselben irgend erhebliche Mengen freier Kohlensäure enthalten, sind Borsäure, Kieselsäure, Titansäure als praktisch frei und undissoziiert anzusehen, und Karbonationen praktisch nicht vorhanden.

---

[1]) Dieser Teil der Ausführungen Grünhuts war also durch meine zitierte Arbeit schon erledigt.

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 23 (1900).

Berlin, 7. Mai 1904.

Chemisches Laboratorium des Kaiserl. Gesundheitsamtes.

Mitteilung über die Bildung von festen Körpern bei niedern Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff.

Von

Morris W. Travers, D. Sc.[1])

(Mit 1 Figur im Text.)

Im Jahre 1902 führten Dr. Jaquerod und ich einige Untersuchungen an festem und flüssigem Wasserstoff aus, um seinen Dampfdruck bezogen auf die Skalen des Helium- und Wasserstoffthermometers konstanten Volumens zu bestimmen. Wir fanden, dass Wasserstoff bis 14·2° (Heliumskala) flüssig bleibt, der niedrigsten Temperatur, bis zu der wir eine grosse Menge der Flüssigkeit mittels der uns zur Verfügung stehenden Pumpe bringen konnten. Wenn man jedoch eine kleine Menge flüssigen Wasserstoffs, welcher in einer Glasröhre durch Eintauchen derselben in die in dem Vakuumgefäss enthaltene Flüssigkeit auf 14·2° abgekühlt worden war, unter vermindertem Druck verdampfen liess, so wurde er fest, wenn der Druck auf 49 oder 50 mm Quecksilber fiel. Dieser Druck entspricht einer Temperatur von 14·1° der Heliumskala. Die Gegenwart des festen Körpers wurde mit mechanischen Hilfsmitteln konstatiert, und es war nicht möglich, das Auftreten des festen Wasserstoffs direkt zu beobachten[2]).

Dewar gibt als Schmelzpunkt des Wasserstoffs etwa 15° (absolut) an und als Schmelzdruck 55 mm Quecksilber. Er beschreibt sein Aussehen als das „gefrorenen Schaumes" oder das „klaren, durchsichtigen Eises"[3]).

Es schien mir der Mühe wert, einige Experimente auszuführen, die womöglich die Frage entscheiden sollten, ob Wasserstoff wohldefinierte Kristalle bilde, oder ob die gleiche Substanz ein wirklicher fester Körper oder einfach eine stark zähe Flüssigkeit sei. Zur genauern Definition gebe ich ein Beispiel, bei dem beide Fälle stattfinden.

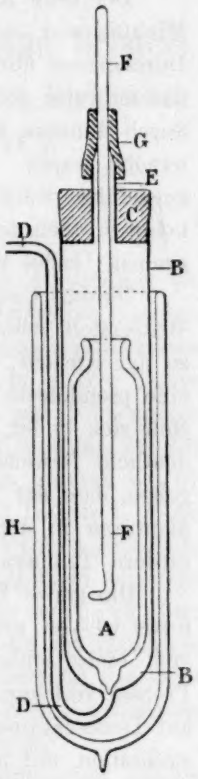
---

[1]) Übersetzt von M. Kuntze-Fechner.

[2]) Diese Zeitschr. **45**, 499 (1903).

[3]) Britisch Association. Presidential Adress, 1902. Siehe auch die Arbeit über „festen Wasserstoff". Britisch Assoc. Report. 1899 oder Roy. Inst. Proc. 1900.

Wenn eine organische Flüssigkeit, wie z. B. Azetessigester, langsam bis auf die Temperatur von flüssiger Luft abgekühlt wird, so verwandelt sie sich in einen kristallinischen festen Körper. Die Bildung der Kristalle beginnt, wenn die Flüssigkeit auf etwa -150^{0} abgekühlt worden ist. Dies geschieht meistens an mehrern Stellen der Gefässwände. Die Masse erstarrt dann schnell vollständig. Wenn umgekehrt die Flüssigkeit schnell abgekühlt wird, so bildet sich eine harte glasige Substanz, und obgleich Kristalle zu erscheinen beginnen, so erfolgt ihre Bildung dennoch nur lokal, da die Geschwindigkeit der Kristallisation mit Zunahme der Zähigkeit schnell abnimmt. Die glasige Substanz ist in der Tat eine Flüssigkeit von grosser Zähigkeit; sie bildet sich in vollständiger Kontinuität aus dem normalen flüssigen Zustand und sollte sich von der festen kristallinischen Form in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Solch eine Substanz mag pseudofest genannt werden.



Zur Untersuchung des festen Wasserstoffs wurde der Apparat verwandt, den nebenstehende Fig. zeigt. Der flüssige Wasserstoff wurde in ein durchsichtiges Glasvakuumgefäss von 15 cm Länge und 4 cm innerm Durchmesser gebracht. Dies Gefäss wurde in das Innere einer Glasröhre BB gestellt, die mit einer Pumpe durch eine Röhre DD in Verbindung stand und mit einem Gummistopfen C verschlossen wurde. Eine kurze Glasröhre E von 6 mm Durchmesser war durch den Stopfen geführt worden, in der der Rührer FF sich bewegte. Um dem Rührer freie Bewegung zu gestatten, und um den Apparat gasdicht zu machen, wurde eine kurzer Gummischlauch G über das Ende der Röhre E gesteckt und an F befestigt. Der untere Teil des Apparats befand sich in dem Vakuumgefäss H, das eine kleine Quantität flüssiger Luft enthielt.

Wenn der flüssige Wasserstoff im Vakuum kochte, so fiel seine Temperatur, indes schien die Flüssigkeit nicht zäher zu werden. Schliesslich bildeten sich Häutchen einer farblosen, glasigen Substanz auf der Oberfläche, die entzwei gingen, wenn die Blasen aufstiegen. Nach kurzer Zeit füllte sich das Gefäss mit diesen Flocken, und wenn dann gerührt wurde, indem man dem Ende des Stabes F eine rotierende

Bewegung erteilte, bekam man nicht den Eindruck, dass der noch flüssige Teil eine irgendwie beträchtliche Zunahme der Zähigkeit erlitten hatte. Nach einiger Zeit enthielt die Masse so viel vom festen Körper, dass sie pastenartig wurde. Schliesslich schien das ganze ziemlich homogen zu sein.

Der feste Körper verdampfte ziemlich schnell, so dass nach zehn Minuten nur ein hohler, etwa 3 cm langer Zylinder von 2·5 cm im Durchmesser übrig blieb. Dieser hatte das Aussehen eines Eisblättchens, das teilweise getaut war und aus durchsichtigen Körnern bestand, die durch dünnere und weniger durchsichtige Teile von festem Körper verbunden waren. Kristalle konnten bei keinem der drei Versuche, die ausgeführt wurden, beobachtet werden. Ein Versuch wurde unternommen, den festen Körper in dem Feld eines Polariskops zu untersuchen. Indes blieb er erfolglos.

Obwohl kein direkter Beweis für die Bildung von kristallinischem Wasserstoff erbracht ist, so führten meine Experimente mich dennoch zu der Ansicht, dass fester Wasserstoff eine kristallinische und nicht eine pseudofeste Substanz ist. Die Schärfe, mit der der feste Wasserstoff sich bildet, und die Konstanz des deutlichen Schmelzdruckes sind deutliche Beweise zugunsten dieses Schlusses. Immerhin muss man zugeben, dass der Betrag der Veränderung der Viskosität, wenn die Temperaturen in der Zentigradskala gemessen werden, wahrscheinlich bei niedern Temperaturen grösser sein wird als bei höhern Temperaturen.

Die ganze Frage der Bildung fester Körper bei niedern Temperaturen ist von grösstem Interesse, sowohl vom physikalischen als auch vom biologischen Standpunkt. Es ist sehr wohl möglich, dass der Prozess verhängnisvoll für lebende Organismen werden kann, wenn sie auf Temperaturen, bei denen physikalische Änderungen, wie z. B. Kristallisation, mit messbarer Schnelligkeit vor sich gehen, abgekühlt werden, während keine solche Änderung innerhalb begrenzter Zeit stattfinden würde, wenn sie einmal auf die Temperatur flüssiger Luft abgekühlt worden wären. In diesem Falle würde der Organismus weiter leben[1]).

Diese Experimente sind in Verbindung mit einigen Untersuchungen ausgeführt worden, welche in dem „University College", London, mit Hilfe einer Unterstützung der „Royal Society" vollendet wurden. Da ich in diesem Moment nicht imstande bin, die Arbeit zu vollenden, so entschliesse ich mich, diese Notiz zu veröffentlichen.

[1]) Experimentelle Resultate sind von Macfadyen geliefert: Proc. Roy. Soc. **66**, 180. 339. 488 (1900). — Swithinbank, Proc. Roy. Soc. **68**, 502 (1901).

Bemerkung
zur Abhandlung der Herren Luther und Brislee:
Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure[1]).

Von

Emil Bose.

Im Anschluss an die in der Überschrift zitierte Abhandlung der Herren Luther und Brislee möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dass die Frage nach den horizontalen Teilen der Zersetzungsspannungskurven schon vor sechs Jahren von mir eingehend in meiner Dissertation[2]) erörtert worden ist. Es wurde auch hier auf Verarmungserscheinungen an der betreffenden Elektrode und die Wirkung der Diffusion hingewiesen. Ich möchte besonders aufmerksam machen auf die Fig. 5 meiner Arbeit und deren Begleittext, ferner auf Tabelle 1, 2 und 3, sowie die zugehörigen Figuren. Es geht aus den dortigen Resultaten die Tatsache hervor, dass es sich hier um ziemlich allgemein zu erwartende Vorgänge handelt, und dass also beispielsweise auch bei Brom ein positives Resultat zu erhalten ist, wo die Verfasser der genannten Arbeit kein solches erhalten haben, wie in einer Anmerkung von ihnen besonders hervorgehoben wird. Es handelt sich hier also keineswegs um eine dem Chlor spezifisch eigentümliche Erscheinung.

Ich möchte im Anschluss daran gleichzeitig aufmerksam machen auf den Fall des Kupfers, bei welchem aus der Form der Zersetzungskurve deutlich das Vorhandensein zweier verschiedener Vorgänge zu erkennen ist. Die betreffenden Beobachtungen sind übrigens auf meine Veranlassung nachgeprüft und bestätigt, sowie etwas weiter untersucht worden in einer kleinen Arbeit von M. E. Heiberg[3]). Ob es sich hier um die Abscheidung von Kuproionen handelt, wie ich vermutungsweise ausgesprochen habe[4]), oder um eine Umladung von Kupri- zu Kuproion,

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 216 (1903).

[2]) Inaugural-Dissert. Göttingen 1898; Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153 (1898).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 137 (1903).

[4]) Loc. cit.

also eine Partialentladung einer Ionengattung, wie Abel[1]) für möglich hält, soll dahingestellt bleiben. Jedenfalls weist die hier in der Zersetzungskurve beobachtete, in Tafel 3 und 4 meiner Arbeit deutlich erkennbare Wendung zur Horizontalen auf einen Vorgang hin, der wegen geringer Ionenkonzentration nur in beschränktem Masse verlaufen kann.

Schliesslich können ähnliche Erscheinungen in Zersetzungsspannungskurven zustande kommen durch Übergangswiderstände, wie das der ebenfalls von mir gefundene[2]) und später durch Garrard[3]) aufgeklärte Fall bei der anodischen Zersetzungskurve der Oxalsäure zeigt.

Ich glaubte hier hauptsächlich deshalb auf meine frühern Resultate hinweisen zu sollen, weil dieselben den Verfassern entgangen zu sein scheinen und doch vielleicht geeignet sind, die von ihnen angestellten Betrachtungen zu modifizieren. Leider habe ich erst jetzt Gelegenheit gefunden, die oben zitierte Arbeit zu lesen, und komme deshalb mit meiner Bemerkung erst $^3/_4$ Jahr nach deren Erscheinen nachgehinkt.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 214 (1899).

Zur Abwehr.

Von

Rud. Wegscheider.

Ich habe gelegentlich[1]) bemerkt, dass jene Definitionen der unabhängigen Bestandteile unrichtig sind, welche nur die Anzahl der zum Aufbau des Systems erforderlichen Stoffe oder Molekelarten als massgebend erklären[2]). Diese Bemerkung bezog sich nicht auf jene Definition, welche Herr Nernst in der zweiten Auflage seiner „Theoretischen Chemie" (Seite 563) benutzte, und welche lautet: „Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülgattungen, um ein aus $n+1$ verschiedenen Phasen bestehendes, vollständiges, heterogenes Gleichgewicht aufbauen zu können." Denn nach dieser Definition ist nicht bloss die Anzahl der zum Aufbau des Systems erforderlichen Molekelgattungen massgebend, sondern es muss auch berücksichtigt werden (bzw. aus den Versuchen bekannt sein), welche Zustände des Systems vollständige Gleichgewichte bilden. Immerhin wies aber meine Bemerkung auf einen Punkt hin, in dem mir auch die von Herrn Nernst damals verwendete Definition nicht ganz befriedigend schien.

Diese Bemerkung hat zu einer Diskussion zwischen Herrn Nernst[3]) und mir[4]) Veranlassung gegeben. Im Anschluss daran hat Herr Nernst in die vierte Auflage seines Lehrbuches (Seite 600) folgende Anmerkung aufgenommen: „Vergast man festen Salmiak ohne Überschuss eines der Dissoziationsprodukte (NH_3 und HCl), so kann man das System mit einer Molekülgattung (NH_4Cl) aufbauen, und es ist natürlich für

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 89 (1903).

[2]) Ausschliesslich mit dieser nur einige Zeilen einnehmenden Bemerkung beschäftigt sich das in den Beiblättern zu Ann. d. Physik **28**, 164 (1904) erschienene Referat über die zitierte Mitteilung, ohne ihren übrigen Inhalt zu erwähnen. Die hier wiedergegebene Bemerkung wird dort durch einen Vergleich zwischen den Beziehungen der Definition der unabhängigen Bestandteile zu den singulären Punkten eines heterogenen Systems einerseits und den Beziehungen der Differentialgleichungen zu ihren singulären Lösungen anderseits bekämpft. Nach meiner Meinung sind diese beiden Dinge durchaus nicht analog. Ich will aber darauf nicht eingehen, weil die Analogie in dem Referat nicht näher ausgeführt ist.

[3]) Diese Zeitschr. **43**, 113 (1903). [4]) Diese Zeitschr. **43**, 376 (1903).

diesen Fall $n = 1$ zu setzen, worüber ein seltsames Missverständis entstanden ist. Vergl. dazu meine Erläuterungen in dieser Zeitschrift **43**, 113 (1903)."

Aus dem Zitat in dieser Anmerkung ergibt sich, dass der Ausdruck „seltsames Missverständnis" gegen mich gerichtet ist. Ich sehe mich genötigt, dies hervorzuheben, weil ich es auszusprechen wünsche, dass mich diese Kritik nicht treffen kann.

Ihr Sinn ist allerdings nicht ganz klar. Der Wortlaut der Anmerkung lässt eigentlich nur die Deutung zu, dass das Missverständnis die Frage betreffe, ob in Systemen aus reinem NH_4Cl ein unabhängiger Bestandteil anzunehmen sei. Nachdem ich aber in diesem Falle immer einen unabhängigen Bestandteil angenommen habe[1]), unterscheidet sich meine diesbezügliche Auffassung nicht von der des Herrn Nernst.

Herr Nernst muss also etwas anderes gemeint haben; man wird sich daher an die von Herrn Nernst zitierten Erläuterungen[2]) halten und seine kritische Bemerkung auf meinen eingangs erwähnten Ausspruch beziehen müssen. Ist diese Deutung richtig, so kann ich mich damit begnügen zu konstatieren, dass Herr Nernst in der vierten Auflage seiner „Theoretischen Chemie" die Definition der unabhängigen Bestandteile gegenüber der zweiten Auflage verändert hat. Sie lautet nunmehr (Seite 599): „Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülgattungen, um alle Formen eines aus $n+1$ Phasen bestehenden vollständigen heterogenen Gleichgewichts aufbauen zu können." Wenn diese Änderung auch nicht durch meine Bemerkung veranlasst worden ist, so ist sie doch so gefasst, dass eine Bemängelung der von Herrn Nernst nunmehr benutzten Definition im Sinne meiner eingangs erwähnten Bemerkung völlig ausgeschlossen ist. Die Änderung trägt also inhaltlich meiner Bemerkung Rechnung.

Bei dieser Sachlage habe ich mich veranlasst gesehen, noch eine andere Deutung des „seltsamen Missverständnisses" in Betracht zu ziehen. Aus meiner Erwiderung gegen Herrn Nernst[3]) geht, wenn es auch nicht ausdrücklich ausgesprochen ist, hervor, dass ich aus der Nernstschen Erklärung[4]) den Eindruck gewonnen habe, Herr Nernst könne vielleicht in einem System aus reinem NH_4Cl zwei unabhängige Bestandteile annehmen. Hierin habe ich ihn allerdings missverstanden. Dieses Missverständnis durfte aber Herr Nernst wohl nicht als ein

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **43**, 92 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **43**, 113 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **43**, 376 (1903).
[4]) Diese Zeitschr. **43**, 113 (1903).

„seltsames" bezeichnen; denn es konnte bei der Fassung der Nernstschen Erklärung leicht entstehen. Das geht daraus hervor, dass Herr van Laar den Standpunkt des Herrn Nernst zu vertreten glaubte, indem er bei einem System aus reinem NH_4Cl zwei Freiheiten annahm[1]).

Die eben erwähnte Mitteilung van Laars ist im wesentlichen eine Polemik gegen meine Veröffentlichungen. Meine Entgegnung darauf[2]) hat Herrn van Laar zu einer neuerlichen Erwiderung[3]) Veranlassung gegeben, welche zwar keine neuen Argumente bringt, aber sich durch einen ungewöhnlich belehrenden Ton auszeichnet. Auf die wesentlichen Erörterungen meiner letzten Mitteilung (betreffend das Auftreten eines vollständigen Gleichgewichts bei zweiphasigen Systemen aus reinem NH_4Cl, obwohl sie nach van Laar zwei Freiheiten haben, und den Umstand, dass die Phasenregel nach ihrer thermodynamischen Ableitung die Betrachtung von Systemen mit unveränderlicher Stoffmenge voraussetzt) geht Herr van Laar überhaupt nicht ein. Ich kann daher wohl darauf verzichten, die Polemik mit ihm fortzusetzen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 741 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **45**, 496 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **47**, 228 (1903).

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium, April 1904.

Bemerkung
zur vorstehenden Notiz von Herrn Wegscheider.

Von

W. Nernst.

Wenn ich allerdings auch nicht zugeben kann, dass die neue Fassung meiner Definition der unabhängigen Bestandteile in der vierten Auflage meines Buches einen andern Unterschied gegen die frühere Fassung aufweist, wie wenn ich anstatt „in einem Dreieck ist die Summe aller Winkel zwei Rechte“ sage: „in jeder beliebigen Form eines Dreiecks usw.“, so kann ich doch zu meiner besondern Freude die Beseitigung jeglicher Meinungsdifferenz zwischen uns konstatieren, und bitte daher die Leser meines Buches, die betreffende Anmerkung Seite 600 in der vierten Auflage meines Buches als antiquiert anzusehen.

Zweite Erwiderung an Herrn R. Wegscheider.

Von

A. Byk.

Herr R. Wegscheider wendet sich in seiner letzten Veröffentlichung[1]) gegen meine Erwiderung[2]) auf seine Bemerkungen[3]) zu meiner Arbeit[4]): „Zu den Ausnahmen von der Phasenregel". Ich möchte auf seine Darlegungen nur so weit eingehen, als es sich dabei um neue, aber, wie mir scheint, nicht zutreffende Argumente gegen meine in der erwähnten Erwiderung vertretene Auffassung handelt. Da Herr Wegscheider erklärt hat, nicht mehr auf die erörterten Fragen zurückkommen zu wollen, so dürfte die Auseinandersetzung damit wohl erledigt sein.

Wegscheider erklärt den Unterschied unserer beiderseitigen Auffassungen, den ich als einen für die Sache wesentlichen ansehe, für einen bloss formalen. Ich hatte zunächst den Unterschied seiner Lösung der Frage nach der Stellung der optisch-aktiven Substanzen zur Phasenregel auf Seite 98 seiner Abhandlung: „Zur Kenntnis der Phasenregel"[5]), von meiner Auffassung hervorgehoben. Demgegenüber erklärte Wegscheider[6]), er sehe die Übereinstimmung der Lösungen darin, dass sich „die von Byk angenommene Definition der Phasen inhaltlich mit der von mir (Wegscheider) in Anlehnung an Nernst gemachten Bemerkung deckt, dass die Phasenregel gültig bleibt, wenn man thermodynamisch gleiche Phasen als eine Phase zählt." Ich hatte deshalb in meiner Erwiderung[7]) dargelegt, dass die Bemerkung von Nernst sowie die anschliessenden Worte Wegscheiders eine der meinigen durchaus entgegengesetzte Auffassung von der Stellung der optisch aktiven Substanzen zur Phasenregel enthalten. Nunmehr[8]) erklärt Wegscheider, dass er die Nernstsche Anschauungsweise nicht zu vertreten habe, dass er vielmehr die thermodynamischen Auseinandersetzungen auf Seite 95

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 740 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **47**, 223 (1904).
[3]) Diese Zeitschr. **45**, 697 (1903).
[4]) Diese Zeitschr. **45**, 465 (1903).
[5]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).
[6]) Diese Zeitschr. **45**, 697 (1903).
[7]) Diese Zeitschr. **47**, 224 (1904).
[8]) Diese Zeitschr. **47**, 740 (1904).

seiner Arbeit[1]) als seine Lösung der Aufgabe betrachte. Ich habe also zu zeigen, dass auch die an dieser dritten Stelle seiner Arbeit gegebene Auffassung sich wesentlich von der meinigen unterscheidet.

Wegscheider schreibt[2]) eine der α Planckschen Gleichgewichtsbedingungen eines Systems von α unabhängigen Bestandteilen zwischen zwei Phasen von nicht speziell bestimmtem Charakter, den sogenannten „thermodynamisch verschiedenen Phasen" in folgender Form:

$$f(p, T, c_1', c_2', \ldots c_{\alpha-1}') = \varphi(p, T, c_1'', c_2'', \ldots c_{\alpha-1}''), \quad (1)$$

wobei f und φ verschiedenartige Funktionen der Variablen p, T und der c bezeichnen. Für „thermodynamisch gleiche Phasen" soll eine solche Gleichgewichtsbedingung die Form annehmen:

$$f(p, T, c_1', c_2', \ldots c_{\alpha-1}') = f(p, T, c_1'', c_2'', \ldots c_{\alpha-1}''), \quad (2)$$

wobei jetzt links und rechts vom Gleichheitszeichen die identische Funktion f steht.

Nun lautet die Plancksche[3]) Bedingungsgleichung, von welcher die Gleichung (1) eine andere Schreibweise ist:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M_\nu'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M_\nu''}, \quad (3)$$

wobei ν die Ordnungszahl des Bestandteils bezeichnet, dessen Individualisierung gerade die Gleichgewichtsbedingung (3), resp. (1) aus den α Bedingungsgleichungen zwischen den Phasen $'$ und $''$ herausgreift. M_ν bedeutet die absolute Masse des betreffenden Bestandteils in der in Betracht kommenden Phase.

Die Funktion Φ stellt nun aber bei Planck ihrer Definition nach[4]) eine ganz bestimmte analytische Form dar, die in jeder Phase des Systems dieselbe ist. Wenn wir sie also in jeder der beiden Phasen nach demselben Bestandteil differentiieren, so sind die Differentialquotienten wiederum übereinstimmende Funktionen der Variablen p, T und der Konzentrationen. Die in (3) der Funktion zugesetzten Striche drücken nur aus, dass sich die Differentialquotienten zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens im allgemeinen auf verschiedenartige Komplexe von numerischen Werten der Konzentrationen beziehen; trotzdem müssen natürlich die numerischen Werte der Funktion $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ in beiden Phasen die gleichen sein. Es ist demnach unzulässig, die allgemeine Gleichgewichtsbedingung in der Form (1) mit zwei verschie-

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903). [2]) Diese Zeitschr. **43**, 94 (1903).
[3]) Planck, Vorles. über Thermodynamik, S. 167. Leipzig, Veit & Co. 1897.
[4]) Planck, loc. cit. 165.

denen Funktionen f und φ zu formulieren; (2) stellt vielmehr die Form der Gleichgewichtsbedingung auch für beliebige, „thermodynamisch verschiedene" Phasen dar, und das Auftreten dieser Form von Bedingungsgleichung ist also keine besondere Eigentümlichkeit der „thermodynamisch gleichen" Phasen. Es gilt folglich ganz allgemein, dass, wenn in zwei Phasen neben Druck und Temperatur die Konzentrationen übereinstimmen, das Hinzutreten einer der beiden Phasen zur andern dem System keine Freiheit nimmt. Nun fragt es sich aber gerade, warum denn eigentlich die Konzentrationen im d- und l-$NaClO_3$-Kristall trotz gewisser Verschiedenheiten der beiden Phasen als identisch betrachtet werden können, resp. warum das $NaClO_3$ in beiden Phasen als derselbe unabhängige Bestandteil betrachtet werden darf. Ich habe die Berechtigung hierzu innerhalb des Rahmens der Planckschen Betrachtungen aus der Planckschen Definition der unabhängigen Bestandteile abgeleitet[1]). Bei Wegscheider aber fehlt in bezug auf diesen entscheidenden Punkt eine thermodynamische Begründung in den thermodynamischen Auseinandersetzungen der Seite 95 seiner Arbeit[2]); es wird nur an einer spätern Stelle[3]) axiomatisch ausgesprochen, dass die Verschiedenheit derartiger Phasen durch die Veränderlichen p, T und die Zusammensetzungsverhältnisse nicht ausgedrückt werde[4]). Diese Verschiedenheit bleibt also bei ihm etwas von vornherein ausserhalb des Rahmens der Thermodynamik Stehendes.

Mögen demnach immerhin, was Wegscheider hervorhebt[5]), die Begriffe der „thermodynamisch verschiedenen Phasen" und der „selbstständigen Phasen" identisch sein; die Hauptaufgabe bleibt es, zu begründen, warum die d- und l-Kristalle nicht als thermodynamisch verschiedene", resp. als „selbständige" Phasen anzusehen sind, und diese Begründung ist auch nach jener dritten Stelle Wegscheiders[6]) durchaus von der meinigen verschieden.

Die weitern Auseinandersetzungen Wegscheiders gelten der Wahrscheinlichkeit eines Vierphasensystems bei einem einzigen unabhängigen

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 470 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).

[3]) Diese Zeitschr. **43**, 97 (1903).

[4]) Ich weiss nicht einmal, ob ich selbst diesen Satz, der sich innerhalb der „andern Betrachtungsweise" Wegscheiders findet, für seine eigentliche Lösung mit heranziehen darf. Ist das nicht der Fall, so fehlt, soweit ich sehe, überhaupt jede Bemerkung darüber, warum man einen d- und einen l-$NaClO_3$-Kristall als „thermodynamisch gleiche Phasen" anzusehen hat.

[5]) Diese Zeitschr. **47**, 740 (1904).

[6]) Diese Zeitschr. **43**, 95 (1903).

Bestandteil. Er meint, man könne durch eine der meinigen analoge Betrachtung nicht nur die Unmöglichkeit des Siedepunktes des Wassers 100°, den ich wegen seiner definitionsmässigen Festlegung beanstandet hatte, sondern auch die Unmöglichkeit jedes andern „wirklich bestimmten, in der festgelegten Temperaturskala ausgedrückten Siedepunkts" nachweisen. Hierauf ist zu antworten, dass es, wie bereits betont[1]), eben ausser 100° einen „wirklich bestimmten" Siedepunkt garnicht gibt, weil man jeden andern nur bis auf wenige Dezimalen bestimmen kann.

Bezüglich des kryohydratischen Punktes meint Wegscheider, meine Behauptung, dass allen möglichen Werten der Temperatur ϑ auch reale Systeme entsprechen, sei für den eigentlichen kryohydratischen Punkt offenbar unzutreffend, und zwar wegen der sprungweisen Änderung der chemischen Eigenschaften. Als Gesamtheit der realen Systeme, die zu verschiedenen Werten von ϑ gehören, sieht er also eine solche von vierphasigen Systemen (Dampf, Lösung, Salz und Eis) an, die sich durch die chemische Natur des betreffenden Salzes voneinander unterscheiden. Dann würden natürlich nicht allen Werten von ϑ reale Systeme entsprechen. Bei meinen, von Wegscheider angegriffenen Überlegungen[2]) handelt es sich aber garnicht um eine Gesamtheit von vierphasigen, sondern um eine solche von im allgemeinen[3]) dreiphasigen Systemen (Dampf, Lösung, Salz), die sämtlich dasselbe Salz enthalten; derartigen Phasenaggregaten kommt auf Grund der Phasenregel bei jeder denkbaren Temperatur eine reale Existenz zu.

Bezüglich des Vorwurfs der petitio principii kann ich nur auf den letzten Abschnitt[4]) meiner ersten Erwiderung verweisen.

Zu dem von Wegscheider angeführten[5]) Briefe des Herrn Professor E. Czuber habe ich folgendes zu bemerken. Czuber schliesst: „Ich halte nur folgende Darstellung der Wahrscheinlichkeit für zutreffend: $\frac{z_0}{z}$, wo z die Anzahl aller real zulässigen Wertverbindungen $c_1, c_2 \ldots$, z_0 die Anzahl derjenigen unter ihnen bedeutet, die $F(c_1, c_2 \ldots)$ zu Null machen." Die hier betrachtete Wahrscheinlichkeit ist diejenige dafür, dass, wenn man ein beliebiges Modifikationentripel eines beliebigen chemischen Individuums herausgreift, dieses gerade mit dem zugehörigen Dampf einen Quadrupelpunkt bilde. Die Zahl z_0 derjenigen Modifikationentripel, die F zu Null machen, ist hierbei als bekannt vorausgesetzt und bildet nicht den Gegenstand der Wahrscheinlichkeits-

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 226 (1904). [2]) Diese Zeitschr. **45**, 487 (1903).
[3]) nämlich mit Ausnahme des kryohydratischen Punktes des betreffenden Salzes.
[4]) Diese Zeitschr. **47**, 227 (1904). [5]) Diese Zeitschr. **47**, 741 (1904).

rechnung. Bei den von mir durchgeführten Überlegungen[1]) handelt es sich nun gerade darum, diese Zahl x_0, über die wir nichts wissen, mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zu ermitteln. Das kann nun in der Tat nur so geschehen, dass man die verhältnismässig kleine Zahl aller realen Modifikationentripel x[2]) vergleicht mit der Zahl der Werte, die die Funktion F für jedes einzelne unter ihnen möglicherweise annehmen könnte. Sei diese Anzahl, welche die Anzahl der Zahlindividuen eines gewissen Intervalles ist, gleich c. Dann ist $\frac{x}{c}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass irgend ein Modifikationentripel, entweder das eine oder das andere, der Funktion F einen bestimmten Wert, also auch den Wert Null, erteile. $\frac{x}{c}$ ist zugleich die wahrscheinliche Zahl derjenigen Modifikationentripel, die F den Wert Null erteilen, die Zahl, die Czuber mit x_0 bezeichnet. Es ist also $x_0 = \frac{x}{c}$ demnach die von Czuber berechnete Wahrscheinlichkeit $\frac{x_0}{x} = \frac{x}{c.x} = \frac{1}{c}$. Wenn wir bezüglich einer Funktion F, deren numerische Werte von realer Bedeutung sich in uns völlig unbekannter Weise auf ein gewisses Zahlenintervall verteilen, mit Czuber nach der Wahrscheinlichkeit fragen, dass ein willkürlich herausgegriffener Wert gerade der Wert Null sei, so leuchtet in der Tat ohne weiteres ein, dass der Ausdruck der Wahrscheinlichkeit der reziproke Wert der Anzahl der Zahlindividuen dieses Intervalls ist. Diese Verifikation zeigt, dass Czubers[3]) wie meine[4]) Darstellung der Wahrscheinlichkeit beide richtige Antworten auf verschiedenartige Fragen sind.

Ich glaube demnach daran festhalten zu können, dass die Wegscheidersche Betrachtungsweise der optisch-aktiven Körper gewisse der Thermodynamik heterogene Elemente enthält, und dass je nach der Anzahl der möglichen chemischen Individuen und deren polymorphen Modifikationen die von ihm als denkbar bezeichnete Ausnahme von der Phasenregel[5]) im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung entweder unmöglich ist, oder dass der Fall, sofern er sich als möglich erweisen sollte, eine Ausnahme von der Phasenregel nicht darstellt.

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 489 (1903).

[2]) Diese, aber nicht wie Czuber meint, die Stellen, wo $F(c_1\, c_2 \ldots)$ verschwindet, hatte ich in meiner Erwiderung (Diese Zeitschr. **47**, 226. 1904) mit der unzählbaren Mannigfaltigkeit aller Stellen verglichen.

[3]) Diese Zeitschr. **47**, 742 (1904). [4]) Diese Zeitschr. **45**, 489 (1903).

[5]) Diese Zeitschr. **43**, 96 (1903).

Berlin, April 1904.

Referate.

28. Über den elektrischen Widerstand wenig leitender Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen von E. van Aubel (Compt. rend. **135**, 456—457. 1902). Während der Widerstand der Metalle und Legierungen sich beim Abkühlen bedeutend vermindert, zeigen schlechte Leiter, wie Oxyde und Sulfide, ein entgegengesetztes Verhalten. Verf. untersuchte in dieser Beziehung ein Prisma aus Pyrit und fand, dass sein elektrischer Widerstand beim Abkühlen von $+20°$ auf $-180°$ beinahe um das Siebenfache gestiegen ist. Bemerkenswert ist, dass der Widerstand nach dem darauffolgenden Erwärmen auf $+20°$ etwas grösser gefunden wurde, als vor dem Abkühlen. *Centnerszwer.*

---

29. Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz von Ph. A. Guye und J. L. Perrot (Compt. rend. **135**, 458—461. 1902). Anlässlich der Mitteilung von Leduc und Sacerdote (Ref. 14), erinnern Verff. an ihre eigenen Versuche, welche in den Arch. des Sc. phys. **8**, 590. 1899; **11**, 225, 345. 1901 und **13**, 80. 1902 veröffentlicht worden sind (vgl. auch **42**, 282). Daran werden folgende Bemerkungen geknüpft: die Verff. hatten festgestellt, dass das Tropfengewicht wesentlich durch die Ausflusszeit bedingt wird, und zwar bei wachsender Ausflusszeit sich einem Maximum nähert, welches bei einer Dauer von 25—40 Sekunden erreicht wird. Da nun dieser Faktor von Leduc und Sacerdote nicht berücksichtigt worden ist, so entbehren ihre Schlussfolgerungen von einer beschränkten Gültigkeit des Tateschen Gesetzes der nötigen Grundlage. Verff. behaupten im Gegensatz hierzu die volle Ungültigkeit des in Rede stehenden Gesetzes und die völlige Unbrauchbarkeit der Tropfenmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten. *Centnerszwer.*

---

30. Über die Verbindungen des Siliziums mit Kobalt und ein neues Kobaltsilizid von P. Lebeau (Compt. rend. **135**, 475—477. 1902). Durch Zusammenschmelzen von Kobalt mit Silizium lassen sich drei Verbindungen herstellen: $SiCo_2$, $SiCo$ und Si_2Co; diese Verbindungen sind ebenso chemisch indifferent wie die Silizide des Eisens, und auch in sonstigen Eigenschaften den letztern ähnlich. *Centnerszwer.*

---

31. Neue Versuche über die Grenze der Stromintensität, bei welcher noch deutliche elektrolytische Wirkungen im Elektrometer auftreten von Berthelot (Compt. rend. **135**, 485—492. 1902). In Fortsetzung früherer Versuche (siehe Ref. 7, S. 118) bestimmte Verf. die maximalen Widerstände, bei welchen eine gegebene Anzahl von Daniellelementen eine sichtbare Zersetzung der Schwefelsäure im Knallgasvoltameter hervorzurufen imstande ist. Dabei ist sowohl die Anzahl der Elemente, wie der Druck im Voltameter, wie auch die Natur und

Konzentration der Voltameterflüssigkeit variiert worden. Die Wiedergabe der Zahlen erübrigt sich von selber, weil ihnen wohl kaum eine reelle Bedeutung inne wohnt. *Centnerszwer.*

---

32. **Darstellung und Eigenschaften eines neuen Vanadiumsilizids** von H. Moissan und Holt (Compt. rend. **135**, 493—497. 1902). Ausser der Verbindung VSi_2 (vgl. Ref. 12, S. 120) erhält man durch Zusammenschmelzen der Vanadinsäure mit Silizium unter geeigneten Versuchsbedingungen das Silizid V_2Si, welches in seinen Eigenschaften den andern Siliziden ähnelt. *Centnerszwer.*

---

33. **Wasserfreie Kupferammoniaksulfate** von Bonzat (Compt. rend. **135**, 534—536. 1902). Es existieren vier Verbindungen des wasserfreien Kupfersulfats mit Ammoniak: $CuSO_4 . NH_3$, $CuSO_4 . 2NH_3$, $CuSO_4 . 4NH_3$ und $CuSO_4 . 5NH_3$, deren Bildungswärmen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$CuSO_4(\text{fest}) + {}'NH_3(\text{gasf.}) = CuSO_4 . NH_3(\text{fest}) + 98{\cdot}4\text{ kj. } (23{\cdot}5\text{ Kal.})$$
$$CuSO_4(\text{fest}) + 2\,NH_3(\text{gasf.}) = CuSO_4 . 2\,NH_3(\text{fest}) + 181\text{ kj. } (43{\cdot}2\text{ Kal.})$$
$$CuSO_4(\text{fest}) + 4\,NH_3(\text{gasf.}) = CuSO_4 . 4\,NH_3(\text{fest}) + 308\text{ kj. } (73{\cdot}7\text{ Kal.})$$
$$CuSO_4(\text{fest}) + 5\,NH_3(\text{gasf.}) = CnSO_4 . 5\,NH_3(\text{fest}) + 368\text{ kj. } (88{\cdot}1\text{ Kal.}).$$

Die Bestimmungen geschahen durch Auflösung der Ammoniakverbindungen in überschüssigem, wässerigem Ammoniak, dessen Konzentration und Menge variiert wurde. Die Einzelresultate stimmen auf 0·1 bis 0·3 Kal. miteinander überein. Die Bildungswärme der Ammoniaksulfate: $CuSO_4 . 2NH_3$ und $CuSO_4 . 4NH_3$ ist derjenigen der entsprechenden Ammoniakchloride: $CuCl_2 . 2NH_3$ und $CuCl_2 . 4NH_3$ nahezu gleich (vgl. Ref. 24, S. 124). *Centnerszwer.*

---

34. **Untersuchungen über das Jodpentafluorid** von H. Moissan (Compt. rend. **135**, 563—567. 1902). Durch Einwirkung von gasförmigem Fluor auf Jod entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel JF_5 entspricht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $+8°$ und der Siedepunkt bei $+97°$. Der Dampf unterliegt erst gegen 500° einer Dissoziation. In bezug auf ihr chemisches Verhalten ist dieser Stoff noch reaktionsfähiger als die andern Verbindungen der Halogene untereinander. Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon, ja sogar der sonst so inaktive Kohlenstoff, wirken schon in der Kälte ein, indem sie sich mit den beiden Bestandteilen des Jodpentafluorids verbinden. Wasser zersetzt es in Fluorwasserstoff und Jodsäure. Von Interesse ist auch die Einwirkung von Brom in der Wärme: es entstehen Bromfluorid und Jodbrom. *Centnerszwer.*

---

35. **Über eine Folgerung aus der kinetischen Theorie der Diffusion** von J. Thovert (Compt. rend. **135**, 579—580. 1902). Aus der kinetischen Hypothese leitet der Verf. folgende einfache Beziehung ab:

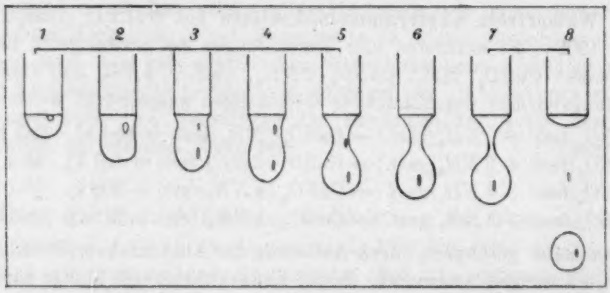
$$MD^2 = \text{konst.},$$

wo M das Molekulargewicht und D die Diffusionskonstante bezeichnet. Ein Vergleich dieses Ausdrucks für verschiedene organische Stoffe, deren Molekulargewichte sich in den Grenzen von 32 bis 500 bewegen, ergibt für MD^2 Werte, deren Schwankungen in den Grenzen von 55 bis 68 eingeschlossen sind. Verf. will

dieses Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts der Nichtelektrolyte anwenden. (In bezug auf die Einfachheit der Ausführung ist seine Methode wohl kaum den sonst üblichen überlegen. Ref.) *Centnerszwer.*

---

36. Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz von Ph. A. Guye und F. L. Perrot (Compt. rend. **135**, 621—623. 1902). In weiterer Fortsetzung ihrer Versuche über Tropfenbildung (vgl. Ref. 29) haben die Verff. den sich bildenden Tropfen in seinen verschiedenen Entwicklungsphasen photographisch aufgenommen. Nachstehende Figur veranschaulicht die Bildung eines Tropfens beim langsamen Ausfliessen (statische Tropfen).



Aus der Zeichnung geht hervor, dass der Tropfen nicht an der Öffnung der Röhre abreisst; es bildet sich im Tropfen eine Einschnürung, welche sich schliesslich zu einem dünnen Faden zusammenzieht. In dieser Hinsicht ist die Tropfenbildung dem Durchreissen der Metalldrähte beim Zug ähnlich, und man muss infolgedessen auch den Flüssigkeiten eine bestimmte Festigkeit zuschreiben.

Centnerszwer.

---

37. Synthese der wasserfreien Alkalihydrosulfite und Erdalkalihydrosulfite von H. Moissan (Compt. rend. **135**, 647—654. 1902). Lässt man auf Kaliumhydrür einen langsamen Strom von Schwefeldioxyd bei $-40°$ einwirken, so entsteht glatt Kaliumhydrosulfit:

$$2\,KH + 2\,SO_2 = K_2S_2O_4 + H_2\,.$$

Analog, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, verläuft die Umsetzung des Schwefeldioxyds mit den Hydrüren des Natriums, Lithiums, Kalziums und Strontiums. Die Zusammensetzung des Hydrosulfits wurde sowohl durch die quantitative Synthese, wie auch analytisch festgestellt. Die Abwesenheit des Wasserstoffs im Hydrosulfit wurde durch Messung des Volumens des entwickelten Wasserstoffs in scharfer Weise kontrolliert. Somit darf die Formel von Bernthsen gegenüber derjenigen von Schützenberger ($NaHS_2O_4$) als sicher festgestellt gelten.

Centnerszwer.

---

38. Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz von A. Leduc und P. Sacerdote (Compt. rend. **135**, 732—733. 1902). Verff. verwahren sich gegen einige Einwände von Guye und Perrot (vgl. Ref. 29 u. 36), erklären sich aber im Prinzip mit ihren Ausführungen einverstanden.

Centnerszwer.

---

39. Über den elektrischen Widerstand des Bleisulfids bei sehr niedrigen Temperaturen von E. van Aubel (Compt. rend. **135**, 734—736. 1902). Bleisulfid wurde durch Schmelzen in Form eines Zylinders gebracht. Sein elektrischer Widerstand nimmt beim Abkühlen auf $-180°$ stetig ab bis auf ein Viertel seines Wertes bei 20°. In dieser Hinsicht verhält es sich also vollkommen entgegengesetzt dem Pyrit (Ref. 28) und analog den Metallen. Ein Minimum des Widerstands lässt sich oberhalb $-180°$ nicht konstatieren. *Centnerszwer.*

---

40. Über Aluminiumchlorosulfat von A. Recoura (Compt. rend. **135**, 736—738. 1902). Trägt man Aluminiumsulfat in heisse konzentrierte Salzsäure ein, so entsteht Aluminiumchlorosulfat, $AlClSO_4 . 6H_2O$, dessen Zusammensetzung derjenigen des Chromchlorosulfats, $CrClSO_4 . 6H_2O$, völlig analog ist (vgl. Ref. 18). Während aber letzteres auch in wässeriger Lösung komplex bleibt und erst nach einiger Zeit in seine Komponenten zerfällt, ist das Aluminiumchlorosulfat sogleich nach dem Lösen in ein Gemisch von Aluminiumsulfat und Aluminiumchlorid umgewandelt, was durch kryoskopische Bestimmungen festgestellt wurde: die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch das Chlorosulfat ist fast genau gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen durch Chlorid und Sulfat für sich. Trotzdem glaubt Verf., dass es sich auch hier um eine komplexe, wenngleich schnell zerfallende Verbindung handelt, denn lässt man Lösungen von Aluminiumsulfat und Chlorid in reinem Wasser kristallisieren, so erhält man Kristallgemische von wechselnder Zusammensetzung, aus denen das Chlorid durch Alkohol herausgelöst werden kann. Im Gegensatz hierzu ist das Chlorosulfat in Alkohol unlöslich.

Ferrisulfat liefert kein Chlorosulfat, sondern ein Gemisch des Chlorids mit saurem Sulfat: $Fe_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 . 8H_2O$. *Centnerszwer.*

---

41. Über eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallnitride von Guntz (Compt. rend. **135**, 738—740. 1902). Diese Methode beruht auf der Doppelumsetzung des Lithiumnitrids mit Metallchloriden, welche mit grosser Wärmeentwicklung verknüpft ist, z. B.:

$$2Li_3N + 3FeCl_2 = Fe_3N_2 + 6LiCl .$$

In einer analogen Reaktion erhält man aus Lithiumnitrid und Ferrichlorid das Ferrinitrid, FeN. Die reagierenden Substanzen werden in Pulverform zusammengebracht und erhitzt. *Centnerszwer.*

---

42. Über Baryumammonium und Baryumamid von Mentrel (Compt. rend. **135**, 740—742. 1902). Durch Auflösen von Baryum in flüssigem Ammoniak erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche der Verf. als eine Auflösung von $Ba(NH_3)_6$ in überschüssigem Ammoniak ansieht, obwohl eine exakte Begründung dieser Annahme vorläufig noch aussteht.

Soviel aus der kurz gehaltenen Beschreibung ersichtlich ist, gibt diese Verbindung zur Entstehung von interessanten Gleichgewichtszuständen Veranlassung: sie wird nämlich flüssig beim Abkühlen und fest beim Erwärmen. In der Tat sind derartige Erscheinungen, so paradox sie auf den ersten Blick auch klingen, bei Systemen aus zwei Bestandteilen bekannt, und der von Aleksejew untersuchte

Fall: Benzoesäure + Wasser, liefert ein klassisches Beispiel dafür (vgl. van't Hoff, Vorles. **1**, 47). Nachstehend sind die Dissoziationsdrucke des Baryumammoniaks beim Überschuss von Baryum wiedergegeben, wobei jedoch bemerkt sei, dass es sich hier wohl kaum um wirkliche Gleichgewichte handelt:

Temperatur	Dissoziationsdruck
— 63°	19 mm *Hg*
— 31	38
— 19	59
0	158
+ 19	507
+ 28	785

Lässt man gasförmiges Ammoniak bei + 280° auf metallisches Baryum einwirken, so entsteht Baryumamid:

$$Ba + 2NH_3 = Ba(NH_2)_2 + H_2.$$

Oberhalb 450° stellt sich ein neues Gleichgewicht ein:

$$3Ba(NH_2)_2 \rightleftarrows Ba_3N_2 + 4NH_3.$$ *Centnerszwer.*

---

43. Künstliche Bildung des Rubins durch Schmelzen von A. Verneuil (Compt. rend. **135**, 791—794. 1902). Nicht mit Unrecht schreibt Verf. die bisherigen misslungenen Versuche in dieser Richtung einer zu hohen Temperatur der Versuche zu: denn der Rubin stellt — aller Wahrscheinlichkeit nach — ebenso wie Glas eine unterkühlte Flüssigkeit dar, deren Kristallisationsgeschwindigkeit durch die bedeutende Temperaturerniedrigung unterhalb der Grenze der Messbarkeit gerückt ist. Als wesentlich für das Gelingen der Versuche gibt Verf. folgende drei Bedingungen an:

1. das geschmolzene Produkt in einem gleichmässig erhitzten Teil der Flamme zu erhalten;

2. die Vergrösserung durch stufenweise Übereinanderlagerung von Schichten zu bewirken;

3. den Schmelzprozess derartig auszuführen, dass die Berührung des geschmolzenen Produktes mit der Unterlage auf ein Minimum beschränkt ist.

Ohne auf die Einzelheiten der ziemlich komplizierten Apparatur einzugehen, wollen wir uns mit dem allgemeinen Resultat begnügen, dass es dem Verf. in der Tat gelungen ist, durch Schmelzen von Tonerde mit 2·5 % Chromoxyd im Knallgasgebläse künstliche Rubine von 5 und 6 mm Durchmesser darzustellen, welche sich in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften und schönes Aussehen vom natürlichen Produkt garnicht unterscheiden. *Centnerszwer.*

---

44. Über Legierungen des Kupfers mit Magnesium von O. Boudouard (Compt. rend. **135**, 794—796. 1902). Nachstehende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der Legierungen, welche mit dem Thermoelement gemessen wurden. Die höher schmelzenden Gemische wurden unter einer Kochsalzdecke geschmolzen, um eine Oxydation zu vermeiden.

Prozentgehalt an *Cu*:

100	90	80	70	60	50	45	40	30	27·8	25	20	10	0

Prozentgehalt an *Mg*:													
0	10	20	30	40	50	55	60	70	72·2	75	80	90	100
Schmelzpunkt:													
635	610	560	475	530	550	550	545	540	585	575	915	890	1085

Diese Schmelzkurve stellt vier Minima (eutektische Punkte) dar und drei Maxima, welche folgenden Verbindungen entsprechen: $CuMg_2$, $CuMg$, Cu_2Mg. Legierungen bis 70 % Kupfer sind so spröde, dass sie zwischen den Fingern brechen. Sie sind in ihren mechanischen Eigenschaften den Legierungen des Kupfers mit Aluminium ähnlich. *Centnerszwer.*

---

45. Über die Gruppierung von Kristallen verschiedener Art von F. Wallerant (Compt. rend. **135**, 798—800. 1902). Es wird die Bemerkung ausgesprochen, dass auch solche Kristalle, welche weder chemisch, noch kristallographisch miteinander verwandt sind, sich gegenseitig orientieren. Die Orientierung findet nach folgendem Gesetz statt: „Wenn wir die Kanten, die Diagonalen und die Diagonalen der Flächen der ursprünglichen Form als ihre Elemente bezeichnen, so kann man sagen, dass die Kristalle sich derart gruppieren, dass wenigstens zwei Elemente der ursprünglichen Form des einen mit zwei Elementen der ursprünglichen Form des andern zusammenfallen." *Centnerszwer.*

---

46. Über die Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs und ihre Rolle bei der Ausführung der Bestimmungen mittels der kalorimetrischen Bombe von Berthelot (Compt. rend. **135**, 821—824. 1902). Der käufliche komprimierte Sauerstoff verschiedener Herkunft kann brennbare Gase enthalten, deren Gehalt auf die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Substanzen von Einfluss sein kann. Ist der Sauerstoff aus der Luft mittels eines Überträgers, Baryumperoxyd oder Mangansuperoxyd, dargestellt worden, so können als Verunreinigungen Kohlenoxyd und andere Produkte der unvollständigen Verbrennung auftreten; ist der Sauerstoff elektrolytisch dargestellt, so kann er Wasserstoff enthalten. Der Versuch hat gezeigt, dass im ersten Fall keine brennbaren Beimengungen konstatiert werden können, während im zweiten Fall mit jeder Füllung der Bombe 0·0005 g Wasserstoff eingeführt werden, welche bei der Verbrennung 17·2 kal. liefern, eine Grösse, die bei exakten Messungen in Betracht gezogen werden muss. *Centnerszwer.*

---

47. Über doppelpolige Elektroden von A. Brochet und C. L. Barillet (Compt. rend. **135**, 854—857. 1902). Denken wir uns eine Kupfersulfatlösung, welche zwischen zwei Metallelektroden elektrolysiert wird. Senkt man in den Elektrolyten ein Platinblech ein, so tritt folgendes ein: solange die Stromdichte unterhalb einer bestimmten Grenze bleibt, betätigt sich das Platinblech gar nicht an den elektrolytischen Vorgängen und verhält sich lediglich als ein Nichtleiter, welcher den Widerstand des Bades erhöht. Von einer bestimmten Stromdichte an geht ein Teil des Stromes durch das Platin — unter Abscheidung von Sauerstoff an der einen und von Kupfer an der andern Seite. Das Platinblech ist eine „Zwischenelektrode"; diejenige Seite, welche der Anode gegenübersteht, bezeichnet man als „Zwischenkathode", diejenige Seite, welche der Kathode gegenübersteht, bezeichnet man als die „Zwischenanode".

Das Kupfer scheidet sich auf der Zwischenkathode in Gestalt eines Kreises ab, dessen Zentrum mit dem Zentrum der Zwischenelektrode zusammenfällt. Der Durchmesser des Kreises und die Menge des ausgeschiedenen Kupfers sind sowohl von der Stromdichte, wie auch von den Dimensionen der Zwischenelektroden und des Bades abhängig: je breiter die Zwischenelektrode, um so grösser der Durchmesser des Kreises. Im allgemeinen beträgt jedoch die an der Zwischenelektrode abgeschiedene Kupfermenge nur einen geringen Bruchteil derjenigen, welche gleichzeitig an der Kathode abgeschieden wird, und übersteigt in günstigsten Fällen nicht 2·5 % des gesamten elektrolytischen Effekts. *Centnerszwer.*

---

48. Über die Ionisation einer Salzflamme von G. Moreau (Compt. rend. **135**, 898—900. 1902). In die Salzflamme werden zwei Platten eines Kondensators eingeführt, deren Potentialdifferenz so gross ist, dass die Leitfähigkeit ihren Grenzwert erreicht. Ist die Temperatur beider Platten gleich, und verändert man ihre Entfernung, so lässt sich die Stromstärke, J, durch die folgende Formel darstellen:

$$J = J_0 (1 - e^{-kx}).$$

Darin ist e die Basis der natürlichen Logarithmen, J_0 eine Funktion der Potentialdifferenz, der Temperatur und der Natur des Salzes, k eine Konstante.

Die Formel ist analog derjenigen, welche Rutherford für die Leitfähigkeit der Gase unter dem Einfluss der Uranstrahlen gefunden hat. Verf. nimmt auch in dem Falle einer Salzflamme an, dass von der negativen Elektrode Teilchen abgeschleudert werden, welche die Leitfähigkeit bedingen. *Centnerszwer.*

---

49. Allgemeine Theorie der Wirkung einiger Diastasen von V. Henri (Compt. rend. **135**, 916—919. 1902). Aus den Beobachtungen des Verf. über die Wirkung des Invertins (**39**, 194) hat Bodenstein den Schluss gezogen[1], dass die Aktivität des Ferments sowohl durch die Konzentration der Saccharose, wie auch durch diejenige des Invertzuckers beeinflusst wird. Ist die Konzentration der Saccharose im gegebenen Moment gleich $a - x$, die Konzentration des Invertzuckers gleich x, so gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \frac{F}{m(a-x) + nx}(a-x). \qquad (1)$$

Diese Gleichung ergibt nach ihrer Integration:

$$K_1 = \frac{a}{t}\left[\frac{m-n}{a}x + n \log \frac{a}{a-x}\right].$$

Um sie abzuleiten, führt Verf. die Hilfshypothese ein, dass ein Teil des Ferments mit dem zu spaltenden Stoff verbunden ist, ein anderer mit dem Produkt der Spaltung, und endlich ein dritter Anteil des Ferments frei bleibt. Zwischen allen drei Komponenten soll Gleichgewicht bestehen, welches von dem Massenwirkungsgesetz beherrscht wird.

Man kann nun weiter die Annahme machen, dass 1. der nicht gebundene Anteil des Ferments die Reaktion beschleunigt, oder aber 2. dass der mit dem nicht gespaltenen Stoff verbundene Anteil dieses tut. In beiden Fällen führt die Massengleichung auf einen und denselben Ausdruck zurück, welcher mit der Gleichung (1) identisch ist. Die Formel gilt sowohl hinsichtlich der Wirkung des Invertins, wie auch hinsichtlich der Hydrolyse des Salizins durch Emulsin.

Centnerszwer.

---

50. Über die Entzündungstemperatur und Brennbarkeit der drei Modifikationen des Kohlenstoffs im Sauerstoff von H. Moissan (Compt. rend. **135**, 921—928. 1902). Der Diamant oxydiert sich mit messbarer Geschwindigkeit bei 720° und entzündet sich bei 800°. Der Graphit entzündet sich schon bei 690°; seine Oxydation kann jedoch schon bei 570° durch Barytwasser nachgewiesen werden. Am niedrigsten liegt die Entzündungstemperatur der amorphen Kohle: Holzkohle entzündet sich bei 345° und oxydiert sich schon bei 230° mit merkbarer Geschwindigkeit. Erhitzt man sie im geschlossenen Rohr in Luft oder im Sauerstoff (trocken und feucht) 140 Stunden lang auf 100°, so lässt sich nach Verlauf dieser Zeit die Kohlensäure mit Barytwasser nachweisen. (Natürlich wurde die Kohle vorher von Gasen befreit.)

Diese Versuche liefern somit einen neuen Beweis für die — in letzter Zeit von einigen Seiten bezweifelte — Stetigkeit der chemischen Vorgänge, und wir müssen dem Verf. beistimmen, wenn er annimmt, dass die Kohle auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft einer langsamen Verbrennung unterliegt.

Centnerszwer.

---

51. Über die Zusammensetzung der Gashydrate von de Forcrand (Compt. rend. **135**, 959—961. 1902). Eine Zusammenstellung der bekannten Untersuchungen von Roozeboom, Villard und andern, welcher nichts wesentlich Neues hinzugefügt wird. *Centnerszwer.*

---

52. Die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure von H. Giran (Compt. rend. **135**, 961—963. 1902). Durch Stehenlassen der siruparti gen Pyrophosphorsäure bei —10° während drei Monate, erhielt Verf. diese Säure in kristallinischem Zustand. Aus der Messung der Lösungswärmen der flüssigen und festen Form der Pyrophosphorsäure ergaben sich folgende Daten:

$$H_4P_2O_7\,(\text{fest}) + H_2O\,(\text{flüssig}) = 2\,H_3PO_4\,(\text{fest}) + 29{\cdot}2\text{ kj. } (6{\cdot}97\text{ Kal.})$$
$$H_4P_2O_7\,(\text{flüssig}) + H_2O\,(\text{flüssig}) = 2\,H_3PO_4\,(\text{fest}) + 38{\cdot}0\text{ kj. } (9{\cdot}09\text{ Kal.})$$
$$H_4P_2O_7\,(\text{gelöst}) + H_2O\,(\text{flüssig}) = 2\,H_3PO_4\,(\text{gelöst}) + 17{\cdot}8\text{ kj. } (4{\cdot}25\text{ Kal.}).$$

Centnerszwer.

---

53. Über die Umwandlung des Diamants in schwarzen Kohlenstoff (Kohle) während der Oxydation, und über die isomeren Umwandlungen der Elemente während der Zersetzungen und Verbindungen von Berthelot (Compt. rend. **135**, 1018—1020. 1902). Es wurde beobachtet, dass der Diamant während seiner unvollständigen Verbrennung im trockenen Sauerstoff eine schwarze Abscheidung liefert. *Centnerszwer.*

---

54. Über doppelpolige Elektroden mit löslicher Anode von A. Brochet und C. L. Barillet (Compt. rend. **135**, 1049—1051. 1902). In eine Kupfersulfatlösung, welche zwischen zwei Kupferelektroden elektrolysiert wird, taucht eine Zwischenelektrode aus Kupfer. Die Zwischenelektrode besteht aus zwei Kupferplatten von 10 cm Seitenlänge. Beide Platten werden durch Gummibänder festgehalten. Die eine Platte ist „Zwischenanode“: sie löst sich während der Elektrolyse auf; die andere ist „Zwischenkathode“: an ihr scheidet sich während der Elektrolyse Kupfer ab. Weil der Querschnitt des Elektrolyten $(13{\cdot}5)^2$ qcm beträgt, die Fläche der Zwischenelektrode aber nur 10 qcm, so könnte man verlangen,

dass das Verhältnis des an der Zwischenkathode abgeschiedenen Kupfers zu dem an der Kathode abgeschiedenen gleich sei:

$$\frac{10^2}{13{\cdot}5^2} = 0{\cdot}55.$$

Der Versuch zeigt, dass dieses Verhältnis immer niedriger ist: mit steigender Stromstärke scheint es sich der Zahl 0·55 zu nähern. Es wird daraus geschlossen, dass auch lösliche Zwischenelektroden — ähnlich wie unlösliche (Ref. 47) — dem Stromdurchgang einen Widerstand bieten, welcher in der Polarisation dieser, als unpolarisierbar geltenden Elektroden seinen Grund hat. Damit steht auch im Zusammenhang, dass der äussere Rand der Zwischenelektrode sich an den elektrolytischen Vorgängen gar nicht beteiligt: der Rand der Zwischenanode löst sich nicht auf, und am Rande der Zwischenkathode findet keine Abscheidung statt. Bei einer Stromstärke von 0·1 Amp. ist die Breite des neutralen Bandes gleich 1 cm.

Auf die für die Praxis wichtigen Bemerkungen des Verf. über die Verwendung der doppelseitigen Elektroden braucht hier nicht eingegangen zu werden.

Centnerszwer.

---

55. Über das Aluminiumfluorid von E. Baud (Compt. rend. **135**, 1103—1106. 1902). Auf Grund der Messungen der Lösungswärme der Hydrate des Aluminiumfluorids: $Al_2F_6 . H_2O$ und $Al_2F_6 . 7H_2O$, und der Analogie zwischen ihnen und den Ammoniakaten des Aluminiumchlorids schätzt der Verf. die Bildungswärme des wasserfreien Aluminiumfluorids:

$$Al_2 + F_6 = Al_2F_6 (\text{fest}) + 2087 \text{ kj. } (499 \text{ Kal.})$$

Die Bildungswärmen der Halogenverbindungen des Aluminiums vermindern sich stetig gemäss ihrer Reihenfolge im periodischen System: *F*, *Cl*, *Br*, *J*.

Centnerszwer.

---

56. Über die Wirkung des Borchlorids auf gasförmiges Ammoniak von A. Joannis (Compt. rend. **135**, 1106—1109. 1902). Die Angaben über die Verbindung des Bortrichlorids mit Ammoniak lauten verschieden. Lässt man Dämpfe von Borchlorid auf verflüssigtes Ammoniak bei — 70° einwirken und treibt den Überschuss des Ammoniaks bei — 23° ab, so erhält man ein System fester Phasen, dessen Dissoziationsdruck bei 0° 1041 mm beträgt. Dieser Druck entspricht aber nach Messungen von Troost der Dissoziation:

$$NH_4Cl . 3NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl + 3NH_3 .$$

Dieses System liegt also auch im gegebenen Fall vor. Die Wirkung des Bortrichlorids auf Ammoniak wird formuliert, wie folgt:

$$BCl_3 + 15NH_3 = 3[NH_4Cl . 3NH_3] + B(NH_2)_3 .$$

Das Produkt der Einwirkung ist Boramid. Erwärmt man letzteres, so spaltet sich weiter Ammoniak ab, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$2B(NH_2)_3 = B_2(NH)_3 + 3NH_3 .$$

Es entsteht Borimid, welches mit flüssigem Ammoniak von Chlorammonium befreit werden kann.

Centnerszwer.

---

57. Über die Photosynthese ausserhalb des Organismus von L. Macchiati (Compt. rend. **135**, 1128—1129. 1902). Aus den grünen Blättern lässt sich mit Wasser—Glyzeringemisch ein Ferment extrahieren, welches die Assimilation der

Kohlensäure beschleunigt. Die vom Ferment befreiten Blätter sind nicht imstande, die Photosynthese zu bewirken, auch das Ferment allein nicht. Fügt man jedoch zur Auflösung des Blattpulvers im Wasser eine geringe Menge des Ferments hinzu und setzt das Ganze dem Sonnenlichte aus, so lässt sich die Assimilation durch Sauerstoffentwicklung nachweisen. „Meine Versuche — so schliesst der Verf. — lassen unzweifelhaft erkennen, dass das hauptsächlichste Agens bei der Assimilation durch Chlorophyll in der grünen Pflanze sowie bei der Photosynthese ausserhalb des Organismus ein lösliches Ferment (Enzym) ist, und dass der Chlorophyllfarbstoff die Rolle eines chemischen Sensibilisators zu spielen scheint."

Centnerszwer.

---

58. Wirkungen der Katalysatoren auf die Funktionen des Organismus von A. de Poehl (Compt. rend. **135**, 1141—1143. 1902). Verf. betrachtet die Toxine als negative Katalysatoren der Oxydation. Durch Hinzufügen von positiven Katalysatoren kann ihr schädlicher Einfluss aufgehoben werden; als solche positive Katalysatoren funktionieren: Spermin und Cerebrin. Sie scheinen in der Heilkunde angewandt zu werden.

Im Gegensatz hierzu wirkt Chloradrenal als Beschleuniger der Reduktionsprozesse: schon in geringen Mengen ruft es bei Kaninchen Tod infolge der Erstickung hervor. *Centnerszwer.*

---

59. Über die Gegenwart von Argon in den Gasen der Quelle Bordeu à Luchon und über die Gegenwart von freiem Schwefel im Schwefelwasser der Grotte von H. Moissan (Compt. rend. **135**, 1278—1283. 1902). Von Interesse dürfte sein, dass oktaedrischer Schwefel in Wasser merklich löslich ist.

Centnerszwer.

---

60. Über eine neue Darstellungsmethode des Siliziumhydrürs, Si_2H_6 von H. Moissan (Compt. rend. **135**, 1286. 1902). Dieses Gas bildet sich, wenn man das Lithiumsilizid, Si_2Li_6, langsam in Wasser fallen lässt; es lässt sich bei 200° kondensieren. *Centnerszwer.*

---

61. Über die Emanation des Phosphors von E. Bloch (Compt. rend. **135**, 1324—1326. 1902). Die Haupteigenschaften der Phosphoremanation: die Fähigkeit, die Luft leitend zu machen, und die Fähigkeit, ungesättigten Wasserdampf zu kondensieren — werden der Ionisation der mit Phosphor in Berührung gewesenen Luft zugeschrieben. Die Beweglichkeit der Ionen ist sehr gering: $^1/_{300}$ mm pro Sekunde. Die Erscheinung bietet Ähnlichkeit mit der von Townsend entdeckten Ionisation der Gase, welche frisch auf elektrolytischem Wege dargestellt worden sind.

(Bekanntlich ist von van't Hoff im Jahre 1895 auf Grund der Versuche über Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors die Anschauung ausgesprochen worden, dass der Sauerstoff dabei einer Spaltung in Ionen unterliegt; diese Zeitschr. 16, 411. Ref.) *Centnerszwer.*

---

62. Über den Halleffekt und die Beweglichkeiten der Ionen in der Salzflamme von G. Moreau (Compt. rend. **135**, 1326—1328. 1902). Die Beweglichkeit der negativen Ionen wächst mit der Verdünnung und hängt im übrigen

von der Natur des Metalls ab; sie beträgt z. B. für Natrium- und Kaliumsalze 660 $\frac{cm}{sek}$ bei der Verdünnung: 1 Mol pro Liter und 1320 $\frac{cm}{sek}$ — bei der Verdünnung: 1 Mol in 256 Litern. Die positiven Ionen haben eine bedeutend kleinere Beweglichkeit: 80 $\frac{cm}{sek}$ — unabhängig von der Natur des Salzes und der Konzentration.

Mittels der angegebenen Zahlen und einer Formel von Donnan berechnet Verf. den Halleffekt. Die berechneten Zahlen sind etwas höher als die gefundenen.

Centnerszwer.

---

63. Über die Flammenspektra von C. de Watteville (Compt. rend. 135, 1329—1332. 1902). Eine genaue Untersuchung der Flammenspektra von 19 Metallen mit besonderer Berücksichtigung des ultravioletten Teils des Spektrums führte zu dem allgemeinen Ergebnis, dass alle Linien des Flammenspektrums auch im Funken- und Bogenspektrum vorkommen, nicht aber umgekehrt. Verf. ist der Ansicht, dass die Temperatur der alleinige Faktor ist, welcher die Konstitution des Spektrums beeinflusst.

Centnerszwer.

---

64. Thermische Untersuchung der Metaphosphorsäure von H. Giran (Compt. rend. **135**, 1333—1335. 1902). Gemessen wurde:

HPO_3(fest) + H_2O(flüssig) + aq	= H_3PO_4(gel.) + 54·00 kj. (12·91 Kal.)
HPO_3(fest) + aq	= HPO_3(gel.) + 40·83 kj. (9·76 Kal.)
$NaPO_3$(fest) + aq	= $NaPO_3$(gel.) + 16·61 kj. (3·97 Kal.)
HPO_3(gel.) + $NaOH$(gel.)	= $NaPO_3$(gel.) + 62·09 kj. (14·84 Kal.).

Zieht man die Neutralisationswärmen aller drei Phosphorsäuren in Betracht: (der Meta-, Pyro- und Orthophosphorsäure), so sieht man, dass alle drei zu den starken Säuren gehören, und dass die Neutralisationswärme mit der Hydratation abnimmt.

Centnerszwer.

---

65. Über Kryolite von E. Baud (Compt. rend. **135**, 1337—1339. 1902). Lösungen von Aluminiumfluorid in Wasser wurden mit Lösungen von Natriumfluorid und Kaliumfluorid im Kalorimeter zusammengebracht und die Bildungswärmen der Kryolite gemessen. Folgende Zahlen wurden erhalten:

$Al_2F_6.7H_2O$(fest) + 6 NaF(fest)	= $Al_2F_6.6NaF.7H_2O$(fest) + 80·69 kj. (19·29 Kal.)
Al_2F_6(fest) + 6 NaF(fest)	= $Al_2F_6.6NaF$(fest) + 166·1 kj. (39·70 Kal.)
$Al_2F_6.7H_2O$(fest) + 6 KF(fest)	= $Al_2F_6.6KF.7H_2O$(fest) + 233·7 kj. (55·89 Kal.)
Al_2F_6(fest) + 6 KF(fest)	= $Al_2F_6.6KF$(fest) + 367·3 kj. (87·80 Kal.).

Centnerszwer.

---

66. Über eine charakteristische Konstante des Verschwindens der induzierten Radioaktivität in einem abgeschlossenen Raum von P. Curie (Compt. rend. **135**, 857—859. 1902). Eine Glasröhre kommuniziert durch ein Rohr mit einem Fläschchen, welches ein Radiumsalz enthält; nachdem das Glasrohr radioaktiv geworden ist, wird das Verbindungsrohr zugeschmolzen. Die aktiv gewordene Röhre wird dann im Innern eines zylindrischen Kondensators aus Aluminium aufbewahrt, und die Intensität der Strahlung wird folgeweise gemessen. Man beobachtet, dass diese „induzierte" Radioaktivität stetig abnimmt. Bezeichnet man

mit J_0 die anfängliche Intensität der Strahlung, mit J die Intensität der Strahlung nach Verlauf von t Sekunden, so erweist sich:

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\theta}}.$$

θ ist eine Konstante, welche weder von der Natur und Wirksamkeit der aktivierenden Substanz, noch von den Dimensionen und dem Material der aktivierten Röhre, noch von der Zeit der Aktivierung, noch von der Natur und dem Drucke des im Rohr eingeschlossenen Gases abhängt. Ihr Wert beträgt $4{\cdot}970 \,.\, 10^5$, wenn die Zeit t in Sekunden gemessen wird. Er ergibt sich daraus, dass die induzierte Radioaktivität nach Verlauf von 3 Tagen 23 Stunden und 42 Minuten auf ihren halben Wert sich vermindert. *Centnerszwer.*

---

67. **Elektromotorische Kraft eines thermoelektrischen Elements** von Ponsot (Compt. rend. **135**, 686—689. 1902). Verf. entwickelt thermodynamisch eine Formel, welche zur Bestimmung der Temperatur in absoluter Skala geeignet ist. *Centnerszwer.*

---

68. **Eine Bemerkung zur Notiz des Herrn Ponsot: „Über die elektromotorische Kraft eines thermoelektrischen Elements"** von H. Pellat (Compt. rend. **135**, 733. 1902). — **Eine Methode zur Auswertung der Temperaturen in absoluter Skala** von Ponsot (Compt. rend. **135**, 954—956. 1902). Weitere Auseinandersetzungen über denselben Gegenstand. *Centnerszwer.*

---

69. **Einige Messungen an Gasketten** von V. Czepinski (Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 1—17. 1902). In einem U-förmigen Gefäss, in welchem die Kommunikation der Anoden- und Kathodenflüssigkeit — ausser während der kurzen Dauer der Messung — ausgeschlossen war, wurde die elektromotorische Kraft der Wasserstoff—Sauerstoffkette gemessen. Der konstante Wert ergab sich nach zehn Tagen und betrug 1·12 Volt mit einem möglichen Fehler von einigen Zehntausendsteln. Diese Angabe befindet sich in vollster Übereinstimmung mit den gleichzeitig ausgeführten Arbeiten von Wilsmore und Bose und macht somit mehr als wahrscheinlich, dass der von Smale gefundene niedrigere Wert dem Gleichgewichtszustand noch nicht entspricht.

Ausserdem wurde die elektromotorische Kraft von Ketten bestimmt, welche nach folgendem Schema gebaut waren:

$$Pt \mid H_2 + CH_4 \mid H_2SO_4 \mid H_2 \mid Pt.$$

Methan ist hierbei elektromotorisch ganz unwirksam, und seine Gegenwart dient lediglich dazu, den Partialdruck des Wasserstoffs zu erniedrigen. Das Potential des derartig verdünnten Wasserstoffs wird passend als „Verdünnungspotential" bezeichnet und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Darin sind P und p die Drucke des Wasserstoffs über den beiden Elektroden. Die Versuche befinden sich mit der Theorie in völligem Einklang, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

P	p	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$
1 Atm.	0·004 Atm.	0·0858 Volt	0·0706 Volt
1	0·01	0·0635	0·0589
1	0·02	0·0513	0·0500
1	0·04	0·0411	0·0411
1	0·11	0·0286	0·0283

Die zu grosse Zahl der ersten Reihe findet in der Depolarisation durch die Spuren des Luftsauerstoffs eine genügende Erklärung. *Centnerszwer.*

---

70. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski: „Einige Messungen an Gasketten" von E. Bose (Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 406—408. 1902). Verf. schliesst sich der Meinung von Czepinski (siehe voriges Ref.) vollständig an, dass die elektromotorische Kraft der Knallgaskette der freien Bildungswärme des Wassers entspricht. Was die Nebenreaktionen anbetrifft, so wird angenommen, dass dieselben sich bis zur Erreichung des Gleichgewichts abspielen, und dass nach Erreichung des Gleichgewichts die Gaskette lediglich unter Verbrauch von Wasserstoff und Sauerstoff und Bildung von Wasser arbeitet.

Centnerszwer.

---

71. Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden von J. Egli (Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 18—85. 1902). Während die Anwendung der Elektrolyse zur Raffination des Rohkupfers heute in der Technik mit Erfolg durchgeführt wird, ist das Problem der elektrolytischen Verarbeitung der Kupfererze, speziell des Kupfersteins mit technischen Schwierigkeiten verbunden, welche hauptsächlich auf der Ansammlung des im Kupferstein vorhandenen Schwefels im Anodenschlamm beruhen. In der vorliegenden Arbeit ist das elektrochemische Verhalten des Kupfersulfürs zielbewusst, mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der Praxis, einer systematischen Untersuchung unterzogen worden. Die Arbeit zerfällt in zwei Teile: elektrolytische Auflösung des Kupfersulfürs und elektrolytische Abscheidung des gelösten Kupfers.

Eine klare Übersicht über das elektrochemische Verhalten des Kupfersulfürs bietet folgende Zusammenstellung, in welche auch die Resultate der Untersuchung von Bernfeld (**25**, 46) aufgenommen sind. Sie sei hier wörtlich wiedergegeben.

„*a*. Cu_2S als Anode.

1. Cu_2S als Anode in schwefelsaurer Lösung:

Das Kupfer geht als Kupriion in Lösung. Der Schwefel scheidet sich ab und veranlasst Übergangswiderstände. Nach Bernfeld wird er bei höhern Stromdichten oxydiert. Nach der vorliegenden Untersuchung ist dies bei technisch anwendbaren Stromdichten (Stromdichten bis 30 Amp./qdm, spezifisches Gewicht der Säure 1·225) nicht der Fall. Die Klemmspannung des Troges unterliegt starken Schwankungen.

2. Cu_2S als Anode in Salzsäurelösung:

Das Kupfer geht auch bei Überschuss an frei abgeschiedenem Chlor zum Teil als Kuproion in Lösung. Über die Abhängigkeit des Mengenverhältnisses von Kupro- und Kupriionen von Stromdichte, Säuredichte und Temperatur sind abschliessende Untersuchungen noch nicht gemacht. Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich nur, dass bei verschiedenen Stromdichten (3—90 Amp./qdm) und ver-

schiedenen Säurekonzentrationen (0·1—10-norm.) Chlorür entsteht. Der Schwefel wird durch das naszente *Cl* zu H_2SO_4 oxydiert.

3. Cu_2S als Anode in alkalischer Lösung:

Hierüber liegen Bernfelds Untersuchungen vor. Das Metall wird ins Hydroxyd übergeführt. Der Schwefel wird durch alle Oxydationsstufen bis zur Schwefelsäure oxydiert.

β. Cu_2S als Kathode.

1. Cu_2S als Kathode in saurer Lösung:

Hierüber gibt Bernfeld an: An der Kathode entsteht Schwefelwasserstoff, der metallische Bestandteil bleibt an der Elektrode zurück.

2. Cu_2S als Kathode in alkalischer Lösung:

Nach Bernfeld geht der Schwefel als Ion in Lösung, der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück. Die vorliegende Untersuchung bestätigt dies. Die Klemmspannung des Troges beibt konstant." (Nach den vorhandenen Angaben zu urteilen, scheint das letzte, unter β, 2 genannte Verfahren trotz des grössern Energieaufwandes die meiste Aussicht auf technische Verwendbarkeit zu besitzen.)

Der zweite Teil der Arbeit, welcher sich auf die Erforschung der für die Stromausbeute günstigsten Verhältnisse bei der Elektrolyse der Kupferchloridlösungen richtet, bietet weniger allgemeines Interesse. Es sei daher nur hervorgehoben, dass Zusatz von Kochsalz zum Elektrolyten, niedrige Konzentration des Kupferchlorids, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte in einem günstigen Sinne wirken, und dass aus einer Lösung von $^1/_{10}$ Mol $CuCl_2$, $^1/_{10}$ Mol *HCl* und $^1/_{10}$ Mol *NaCl* im Liter ein Kupferniederschlag erhalten wurde, dessen Gehalt an Reinkupfer 99·90—99·98 % betrug. *Centnerszwer.*

---

72. Eine Bestimmung der Schmelzwärme des Eises von Arthur W. Smith (Phys. Review **17**, 193—232. 1903). Der Bestimmung der Schmelzwärme des Eises wurde trotz der Wichtigkeit derselben seitens der Experimentatoren nur geringe Aufmerksamkeit geschenkt. Diese Arbeit, in der eine gut ausgedachte Methode unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Einzelheiten und genauer Analyse aller möglichen Fehlerquellen durchgeführt wird, ist daher sehr zu begrüssen.

Ein gut isoliertes Kalorimeter wurde mit Petrolöl und kleinen Kuben aus reinem Eis unter 0° gefüllt. Innerhalb des Kalorimeters befanden sich ein Rührer und eine elektrische Heizspirale. Das Kalorimeter wurde mittels der Spirale (1) auf ungefähr $-1°$, mittels (2) bis zum vollständigen Schmelzen des Eises, mittels (3) bis auf ungefähr $+0·5°$ erhitzt. Der erste und der letzte Schritt gaben das zur Bestimmung der Wärmekapazität vor und nach dem Schmelzen nötige Material; aus der Kenntnis derselben konnte aus der beim zweiten Schritt konsumierten Wärmemenge die Schmelzwärme berechnet werden. Die dem Kalorimeter mitgeteilte Wärmemenge ergab sich aus der Beobachtung des Spannungsabfalles an den Enden der Spirale, des Stromes und der Zeit, während welcher der Strom floss. Der Strom wurde gemessen durch Bestimmung des Potentialabfalls an den Enden eines im Stromkreis befindlichen Normalwiderstandes. Die Zeit (10—30 Minuten) wurde durch eine gewöhnliche Uhr gemessen. Der Verf. glaubt, dass der Fehler in der Zeitmessung nicht mehr als $^1/_{10}$ Sekunde betrug; dem Ref. scheint aber diese Behauptung zweifelhaft. Ein Chronometer, das durch dieselbe Bewegung, welche den Stromkreis schliesst und öffnet, in den Gang ge-

setzt, resp. arretiert wird, wäre vielleicht vorzuziehen gewesen. Verschiedene Fehlerquellen, wie Wärmeverlust durch Strahlung, Verdampfung usw., Wärmegewinn durch das Umrühren, Elektrolyse des Wassers, Einfluss des Öles auf das Eis und Wasser, Ungenauigkeit der Thermometer, wurden entweder als abwesend nachgewiesen oder gegebenenfalls untersucht, so dass entsprechende Korrektionen angebracht werden konnten.

Die von frühern Forschern gemachte Beobachtung, dass die scheinbare spezifische Wärme des Eises in der Nachbarschaft des Schmelzpunktes schnell variiert, gilt, wie der Verf. zeigt, nur von unreinem Eis und ist einem beginnenden Schmelzen zuzuschreiben.

Der aus acht Versuchen erhaltene Mittelwert gab für die Schmelzwärme des Eises den endgültigen Wert von 334·21 ± 0·08 Joules. Die Abweichung der einzelnen Versuchswerte vom Mittelwert beträgt im Mittel 0·24 Joules. Die elektromotorische Kraft der normalen Clarkzelle wurde zu 1·434 Volt bei 15° angenommen. Nimmt man als Wert der mittlern Kalorie die Zahl 4·1832 Joules an, so ergibt sich die Schmelzwärme zu 79·896 mittlern Kalorien. Wahrscheinlich will der Verf. nicht durch die Angabe von so vielen Dezimalstellen die Vorstellung erwecken, dass seine Resultate einen so hohen Genauigkeitsgrad besitzen.

G. N. Lewis.

---

73. Die Verdampfungswärme der Luft von J. S. Shearer (Phys. Review **17**, 469—475. 1903). Mittels einer in einem frühern Referat (**45**, 716) beschriebenen Methode ermittelte jetzt der Verf. die Verdampfungswärmen von reinem Sauerstoff und Stickstoff zu 61·0, bezw. 49·8 kal. Die aus den Dampfdrucken nach der Clausiusschen Formel berechneten Grössen sind **60·8** und **49·2** kal. Die Zusammensetzung der Gasphasen über den flüssigen Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff in verschiedenen Proportionen wurde ebenfalls bestimmt. Die beim Verdampfen der Mischung absorbierte Wärmemenge ist nahezu gleich der Summe der Wärmemengen, welche beim Verdampfen der entsprechenden Mengen von Sauerstoff und Stickstoff aus den reinen Flüssigkeiten absorbiert werden.

G. N. Lewis.

---

74. Ein Verfahren zur Bestimmung des innern Widerstandes, das auf schnell polarisierende Zellen anwendbar ist von J. R. Benton (Phys. Review **16**, 253—254. 1903). Der Verf. schlägt eine Anordnung zur Messung des Widerstandes von Zellen vor, wegen deren Einzelheiten aber auf das Original verwiesen werden muss.

G. N. Lewis.

---

75. Die spezifische Wärme von Lösungen von William Francis Magie (Phys. Review **17**, 105—116. 1903). In Fortsetzung früherer Arbeiten (**36**, 633; **40**, 118) bestimmt der Verf. die molekularen Wärmen im festen Zustande und die Lösungswärmen für eine Anzahl von organischen Substanzen. Keine dieser Grössen hat in der Regel denselben Wert für zwei Isomere. Die molekularen Wärmekapazitäten im festen und flüssigen Zustande, sowohl wie im Zustande der Lösung werden in Verbindung mit einer Formel von Staigmüller diskutiert (Wied. Ann. **65**, 655). Der Verf. scheint sich dessen bewusst zu sein, dass diese Formel, welche für Gase auf sehr hypothetischer Basis abgeleitet wurde, viel unzuverlässiger wird, wenn man sie auf Lösungen, feste und flüssige Körper anwendet, glaubt

aber immerhin, dass seine Resultate die Berechtigung zur Anwendung dieser Formel beweisen. Diejenigen jedoch, welche solche Formeln mit Verdacht ansehen, werden die vorliegende Arbeit als eine Reduktion ad absurdem willkommen heissen. Als Beispiel sei angeführt, dass nach der Meinung des Verf. die spezifische Wärme des Benzols bei 0° darauf hinweist, dass das Wasserstoffatom genau einen Freiheitsgrad besitzt. Der Wert bei 100° zeigt zwei Freiheitsgrade an. Die einem sich naturgemäss aufdrängende Frage ist, was für einen Freiheitsgrad zeigt die spezifische Wärme bei einer dazwischen liegenden Temperatur an?

G. N. Lewis.

---

76. Vorläufige Mitteilung über die selektive Absorption von organischen Verbindungen von Wm. W. Coblentz (Phys. Review **16**, 385—389. 1903). Das infrarote Absorptionsspektrum von 38 Verbindungen wurde bis zu den Wellenlängen von 12 oder 15 μ untersucht. Die Ergebnisse zeigen im allgemeinen, dass die Absorption zum grossen Teil von der Anordnung der Atome im Molekül abhängt. Die Diskussion der Einzelheiten kann mit Vorteil auf später verschoben werden, da der Verf. die Veröffentlichung der Resultate einer vollständigen Versuchsreihe verspricht.

G. N. Lewis.

---

77. Allgemeines Gesetz für Dampfdrucke von Sanford A. Moss (Phys. Review **16**, 356—363. 1903). Der Verf. zeigt, dass das Dampfdruckgesetz von Ramsay und Young in die Form $\frac{1}{T_b} = C\frac{1}{T_a} + K$ gebracht werden kann, wo „T_a und T_b absolute Temperaturen, welche demselben Dampfdruck entsprechen, für irgend welche zwei Substanzen, und C und K Konstanten für jedes Substanzenpaar bedeuten." Einer der Vorteile dieser Form der Gleichung besteht darin, dass die zeichnerische Darstellung von $\frac{1}{T_b}$ und $\frac{1}{T_a}$ zu einer geraden Linie führt, und daher jede Abweichung von der Formel sehr auffällig wird.

Unter der Annahme, dass die Dampfdruckkurve die Rankinsche Formel befriedigt, wird die allgemeine Gleichung für den Dampfdruck irgend einer Substanz abgeleitet:

$$\log p = 13{\cdot}756 - \left(m + \frac{n}{T}\right)^2,$$

in der m, n spezifische Konstanten für jede Substanz, T die absolute Temperatur und p den Druck in mm Quecksilber bedeuten.

G. N. Lewis.

Bücherschau.

Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreich von J. Schilling. V + 115 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1904. Preis M. 12.—.

Es finden sich in diesem Buche alle Angaben mineralogischer und chemischer Natur zusammengestellt, welche sich bezüglich des natürlichen Vorkommens der Cerit- und Yttergruppen, wie der Thor- und Zirkongruppe haben ermitteln lassen. Ist es auch zunächst die praktische Bedeutung der zweiten Gruppe wegen der Anwendung für Leuchtzwecke gewesen, welche diese Zusammenstellung veranlasst hat, so dürfte doch der Zusammenhang zwischen den Thormineralien und den radioaktiven Stoffen ihr ein weiteres, wissenschaftliches Interesse geben.

Das Buch ist in grossem Quartformat sehr schön gedruckt und entsprechend teuer. Schon bei frühern Gelegenheiten war darauf verwiesen worden, dass dies Format für die Unterbringung des Werkes in der Bibliothek eine sehr grosse Unbequemlichkeit mit sich bringt. Wenn auch hier die breite Entwicklung der Tabellen dies grössere Format veranlasst haben mag, so scheint dem Berichterstatter doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, auch in dem gebräuchlichen Oktav gleich übersichtliche und brauchbare Tabellen zusammenzustellen und so die unleugbaren Unbequemlichkeiten des grossen Quarts zu vermeiden.

W. O.

Wissenschaft und Hypothese von Henri Poincaré. Autorisierte deutsche Ausgabe mit Anmerkungen von F. und L. Lindemann. XVI + 342 S. Leipzig, B. G. Teubner 1904. Preis M. 4.80.

Um die Entwicklung der Erkenntnistheorie bemühen sich eben Philosophen und Naturforscher um die Wette. Welche Partei dabei schliesslich für den Gesamtfortschritt der Menschheit die wertvollsten Beiträge liefern wird, lässt sich jetzt noch nicht aussprechen. Wohl aber darf man jetzt bereits sagen, dass die Beiträge der Naturforscher sich durchschnittlich als weit brauchbarer für die Aufklärung der Forscherarbeit selbst erwiesen haben; so ist denn ihr praktischer Nutzen zunächst erheblich grösser, als der, den der wissenschaftliche Arbeiter einstweilen aus den Beiträgen der Fachphilosophen ziehen kann. Dies mag daher rühren, dass seit F. Bacon in den ausserhalb der Naturforschung stehenden Kreisen ungemein wenig zutreffende Vorstellungen von den Eigentümlichkeiten der hier üblichen Arbeitsweise vorhanden und verbreitet sind. So wird einer, der den Charakter der Arbeit kennt, auch bei geringerer Fachschulung in der Philosophie seinen Mitarbeitern eher Brauchbares sagen können, als ein Philosoph, dem die Technik des fachwissenschaftlichen Forschens, soweit sie sich auf die Naturwissenschaften (im weitesten Sinne) bezieht, nur vom Hörensagen oder garnicht bekannt ist.

Das vorliegende Buch ist von einem Forscher geschrieben, der zwischen erfolgreichster Spezialarbeit in seinem Gebiete, der Mathematik, sich stets um Klarheit in bezug auf die allgemeinen oder philosophischen Fragen bemüht hat. So ist ein Werk zustande gekommen, das gerade dem Naturforscher die mannigfaltigste Aufklärung über die von ihm ausgeführten geistigen Operationen zu geben bestimmt und fähig ist, und das der Ref. mit voller Überzeugung für diesen Zweck empfehlen kann. Die deutsche Übersetzung ist nicht nur zuverlässig, wie es sich bei dem Namen der Herausgeber von selbst versteht, sondern auch glatt, ja anmutig in der Sprache. Der Inhalt gliedert sich in vier Teile mit dreizehn Kapiteln: I. Zahl und Grösse. (Über die Natur der mathematischen Schlussweisen; die mathematische Grösse und die Erfahrung.) II. Der Raum. (Die nicht euklidische Geometrie; der Raum und die Geometrie; die Erfahrung und die Geometrie.) III. Die Kraft. (Die klassische Mechanik; die relative und die absolute Bewegung; Energie und Thermodynamik.) IV. Die Natur. (Die Hypothesen in der Physik; die Theorien der modernen Physik; die Wahrscheinlichkeitsrechnung; Optik und Elektrizität; die Elektrodynamik.)

Wie man sieht, finden sich unter den behandelten Fragen nicht die rein chemischen, in denen sich der Verfasser vermutlich nicht genügend orientiert ge-

fühlt hat. Trotzdem wird auch der Chemiker, insbesondere der Physikochemiker in dem dritten Teile so viel ihn unmittelbar Angehendes finden, dass das Buch auch ein fachliches Interesse für ihn hat. Das allgemeine Interesse ist daneben sehr erheblich.

Zu Auseinandersetzungen bezüglich einiger Punkte verschiedener Auffassung ist hier schwerlich der Raum zu finden; dies mag anderer Gelegenheit vorbehalten werden. *W. O.*

A Method for the Identification of Pure Organic Compounds by S. P. Mulliken. Vol. I. 264 S. New-York, J. Wiley & Sons 1904.

Dies ist ein Werk erstaunlichen Fleisses und einer höchst bemerkenswerten Hingabe an ein verhältnismässig dürr aussehendes Problem. Der Verfasser hat nichts geringeres versucht, als die Aufstellung eines analytischen Systems zur Erkennung eines vorgelegten Stoffes, das unter den zahllosen organischen Verbindungen ungefähr die gleiche Rolle spielen soll, wie der bekannte analytische Gang bei den anorganischen Verbindungen. In dem vorliegenden ersten Bande sind die *C-H-O*-Verbindungen behandelt, und zwar sind rund 2300 Stoffe einzeln berücksichtigt. Das dabei eingehaltene System ist das folgende.

Voraussetzung ist, dass man es mit einem reinen Stoff zu tun hat; hierfür dienen die bekannten Methoden der Fraktionierung unter Kontrolle irgend einer oder einiger Eigenschaften. Aus der analytischen Zusammensetzung ergibt sich zunächst qualitativ dessen „Ordnung", indem die Stoffe, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, die erste Ordnung bilden, die in diesem Bande behandelt ist. Hier werden farblose und farbige Stoffe als zwei Unterordnungen getrennt.

Aus diesen werden „Genera" gebildet, die durch bestimmte chemische Reaktionen gekennzeichnet werden. So besteht Genus I aus den Aldehyden, die durch die Fuchsinreaktion erkannt werden, usw. Jedes Genus zerfällt wieder in zwei Unterabteilungen, feste oder flüssige Stoffe.

Diese zerfallen wieder (nach Bedarf) in „Sektionen", und innerhalb der letztern werden die spezifischen Kennzeichen der einzelnen Stoffe angegeben.

Überall finden sich Angaben über die zur Prüfung erforderten Stoffmengen und Zeiten.

Der Berichterstatter glaubt, diesem Werke warme Glückwünsche auf den Weg geben zu sollen. Verfolgt es doch den Zweck, gleichzeitig Energieersparnis und Exaktheit in ein Arbeitsgebiet zu bringen, in welchem immer noch die grösste Anzahl der tätigen Chemiker beschäftigt ist. Es wird psychologisch interessant sein, zu beobachten, ob der Verfasser die unternommene gigantische Arbeit durchführen kann. *W. O.*

Kinetik. Beiträge zu einer einheitlichen mechanischen Grundanschauung. 124 S. **Das System der Kinetik im Grundriss,** 78 S., von F. W. Gedikus. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1901 und 1903. Preis M. 2.40 und 1.60.

Der Verfasser bemüht sich um eine neue Grundlegung der Mechanik. Dem Berichterstatter erscheint diese Bemühung missglückt. *W. O.*

Vektordifferentiation und Vektorintegration von V. Fischer. V + 82 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. 3.—.

Von Untersuchungen des Differentialquotienten eines Vektors nach einem andern Vektor aus ist der Verfasser zu einer verallgemeinerten Behandlung der Differentiation geführt worden, die in unmittelbarer Beziehung zu gewissen wichtigen Fragen und Methoden der Thermodynamik steht. Wiewohl der Berichterstatter nicht in der Lage ist, ein fachliches Urteil über die vorliegende Arbeit abzugeben, möchte er doch nicht unterlassen, zu betonen, dass er hier den Eindruck eines fundamentalen und in hohem Masse einflussreichen und entwicklungsfähigen Fortschrittes hat. *W. O.*

Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung von R. Frühling. Zweite, vermehrte Auflage. 84 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 3.—.

Der Zweck dieses Schriftchens ist durch den Titel hinreichend gekennzeichnet. Es handelt sich nicht sowohl um eine erschöpfende Darstellung der Angelegenheit, als um eine kurze praktische Anweisung zur Ausführung bestimmter, bewährter Methoden. Als solche sei es den Interessenten empfohlen. *W. O.*

Über die Lösungen. Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz von W. Herz. 50 S. Leipzig, Veit & Co. 1903. Preis M. 1.40.

In möglichst elementarer Form werden die Grundlagen der modernen Lösungstheorie sachlich richtig und auch in zweckmässiger Anordnung vorgetragen, so dass der Aufsatz wohl geeignet erscheint, zur Einführung in die modernen Anschauungen zu dienen. Da er chemische Kenntnisse voraussetzt, so kommen insbesondere solche ältere Personen in Betracht, die ihre chemischen Kenntnisse erworben haben, bevor die neuern Anschauungen in den Unterricht eingedrungen sind. Dass noch gegenwärtig ein akademischer Unterricht ohne Berücksichtigung der letztern vorkommt, wagt der Berichterstatter nicht unbedingt zu verneinen. *W. O.*

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1902, herausgegeben von H. Danneel. IX. Jahrgang. IX + 750 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 24.—.

Da der elektrochemische Jahresbericht nunmehr für längere Zeit in stabile Verhältnisse getreten ist, so ist über die einzelnen Bände ausser dem Wohlbekannten nicht viel zu sagen. Höchstens wäre zu betonen, dass entsprechend der Erweiterung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft zu der die ganze physikalische Chemie umfassenden Bunsengesellschaft auch in diesem Jahresberichte die ausserhalb der Elektrochemie liegenden Gebiete der angewandten physikalischen Chemie eine zunehmende Berücksichtigung erfahren. Es kann daher bereits ernstlich erwogen werden, ob sich nicht auch der elektrochemische Jahresbericht zu einem vollständigen Jahresbericht der wissenschaftlichen und angewandten allgemeinen und physikalischen Chemie auszuwachsen anschicken soll. *W. O.*

Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung.

Von

Gustav Geffcken.

(Mit 19 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Versuchsanordnung und Gang der Versuche. — III. Berechnung der Versuche. — IV. Versuche: 1. mit Wasserstoff, 2. mit Sauerstoff, 3. mit Kohlendioxyd, 4. mit Stickoxydul. — V. Allgemeiner Teil: 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse mit andern zuverlässigen Daten. Diskussion. 2. Binnendruck und Löslichkeit. — VI. Anhang. 1. Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch andere Elektrolyte. 2. Einige Beobachtungen über die Gasabsorption in kolloidalen Lösungen. 3. Über das Stickoxydul als Anhydrid der untersalpetrigen Säure. — VII. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Bereits bald nach der genauern Begründung des Henryschen Gesetzes durch Bunsen und seine Schüler, welche zunächst nur reine Lösungsmittel untersucht hatten, wandte sich die Forschung, meist ausgehend von Fragen physiologischer Art, dem Studium der Gasabsorption in Lösungen, zu[1]). Es zeigte sich, dass in solchen Fällen, in denen eine chemische Einwirkung ausgeschlossen zu sein schien, im Wasser aufgelöste Stoffe die Löslichkeit von Gasen meist herabdrücken, und dass Elektrolyte im allgemeinen diese Wirkung bedeutend stärker zeigen als Nichtelektrolyte.

Eine eingehendere Behandlung[2]) erfuhr dann dieses Problem der Löslichkeitsbeeinflussung namentlich seit der Begründung der modernen Theorie der Lösungen durch van't Hoff, Arrhenius und Ostwald, in welche sich diese Erscheinungen nicht einordnen liessen, da sie ja eine Abweichung vom Daltonschen Gesetz für Lösungen darstellten.

Das hauptsächlichste Ergebnis dieser Arbeiten war, dass bei den Salzen die Reihenfolge der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung ver-

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 625 ff. und **2**[1], 967 ff.

[2]) Setchenow, Ann. de chim. (6) **25**, 226 (1892). — Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889). — Steiner, Wied. Ann. **52**, 275 (1894). — Gordon Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895). — Roth, Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897). — Braun, Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900). — Knopp, Dissert. Berlin 1903; Diese Zeitschr. **48**, 97 (1904).

Siehe Besprechung der einzelnen Arbeiten weiter unten.

schiedenen Gasen gegenüber deutlich Andeutungen additiven Verhaltens zeigte. Die Salze mit gleichem Kation, bzw. Anion ergaben nämlich unabhängig vom Kation, bzw. Anion stets dieselbe Reihenfolge. Diese Erfahrungen deuteten nun entschieden darauf hin, dass die Änderung der Lösefähigkeit hauptsächlich von der Natur des Lösungsmittels und nur in geringerm Grade von der des gelösten Gases abhängig sei.

In der Tat gelang es denn auch Euler[1]) (am Äthylazetat) und Rothmund[2]) (am Phenylthiokarbamid) für die von alters her bekannte „aussalzende" Wirkung von Elektrolyten flüssigen und festen Nichtelektrolyten gegenüber dieselben Gesetzmässigkeiten festzustellen. Zugleich fand Rothmund, dass die relative Erniedrigung der Löslichkeit des Phenylthiokarbamids durch K_2SO_4 zwischen 0 und 40° nahezu unabhängig von der Temperatur war, und konnte an den Daten von Gordon für die Löslichkeitsbeeinflussung des Stickoxyduls dasselbe nachweisen. Auch zeigte er auf Grund einer thermodynamischen Betrachtung, dass die Lösungswärme des betreffenden Stoffes in reinem Wasser und in der wässerigen Lösung dieselbe sein müsse, falls die relative Löslichkeitsbeeinflussung unabhängig von der Temperatur ist.

Dieser Satz ist dann später von andern Forschern[3]) zur Entscheidung der Frage herangezogen worden, ob in einem bestimmten Falle eine chemische Wechselwirkung (Komplexbildung) zwischen einem Gas und einem Salz stattfindet. Diese Untersuchungen führten jedoch zu dem Ergebnis[4]), dass auch bei sicher vorhandener chemischer Reaktion die relative Löslichkeitserniedrigung keinen deutlichen Temperaturkoeffizienten zu besitzen braucht.

Nun bestätigen aber die Messungen Roths, welcher die Untersuchungen Gordons fortgesetzt hatte, den von Rothmund ausgesprochenen Satz nicht. Anderseits sind auch gegen die unzweckmässige Versuchsanordnung von Gordon und Roth Bedenken zu erheben, da diese geeignet erscheint, eine etwaige Änderung der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur zu verdecken (wie weiter unten Seite 277) gezeigt wird, mit Recht).

Fast gleichzeitig mit der Arbeit von Rothmund erschien nun eine

---

[1]) Diese Zeitschr. **31,** 360 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **33,** 401 (1900). Die Messungen Rothmunds sind später von Biltz (Diese Zeitschr. **43,** 41. 1903) noch vervollständigt worden.

[3]) Abegg und H. Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40,** 84 (1902). — Fox, Diese Zeitschr. **41,** 458 (1902). — MacLauchlan, Diese Zeitschr. **44,** 600 (1903). — H. Riesenfeld, Diese Zeitschr. **45,** 461 (1903).

[4]) Siehe MacLauchlan, loc. cit. 616.

Abhandlung von Braun, in der der Autor zu dem merkwürdigen Ergebnis kam, dass nach seinen Messungen Stickstoff und Wasserstoff hinsichtlich der Abhängigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung von der Temperatur sich vollständig anders verhalten wie das Stickoxydul nach den Messungen von Gordon und Roth, und er glaubte, hieraus einen wesentlichen Unterschied zwischen den „einfachen" und „zusammengesetzten" Gasen konstatieren zu können. Wie nun weiter unten (Seite 266) gezeigt wird, beruht dieses Ergebnis Brauns auf einem Versehen, welches seine sämtlichen Daten mit Ausnahme der für 25° gültigen wertlos macht.

Aus allen diesen Gründen erschien es wünschenswert, diese Frage von neuem aufzunehmen. Eine weitere Veranlassung dafür wurde darin gesehen, dass es bisher garnicht oder wenigstens nur andeutungsweise gelungen war, einen Zusammenhang zwischen der löslichkeitsvermindernden Wirkung der Elektrolyte und andern Eigenschaften ihrer Lösungen aufzufinden. Überblickt man das vorhandene Versuchsmaterial, so zeigt sich, dass man bisher fast ausschliesslich Neutralsalze in Betracht gezogen, starke Säuren und Basen aber beinahe ganz ausser Acht gelassen hat. Es war daher zu erwarten, dass durch die Untersuchung auch dieser Klasse von Verbindungen weiterer Aufschluss erhalten werden könnte, umsomehr, als gerade sie in vieler Hinsicht besondere Eigenschaften aufweisen. Da nun Säuren und Basen auf Phenylthiokarbamid und die meisten andern organischen Verbindungen zersetzend einwirken, so war man hierbei auf die Untersuchung von Gasen angewiesen.

Endlich harrte noch eine Reihe von Fragen der Erledigung, so z. B. die nach der Abhängigkeit der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung von der Natur des gelösten Gases, insbesondere ob sich die bei der Löslichkeit von Gasen in reinen Lösungsmitteln von Just[1]) gefundene Ähnlichkeit zwischen Gasen von gleichem Molekulargewicht wieder finden würde.

II. Versuchsanordnung und Gang der Versuche.

Die Versuchsanordnung war im Prinzip die von Ostwald angegebene, wie sie seitdem von fast allen Forschern auf diesem Gebiete benutzt worden ist[2]). Es wurden jedoch noch folgende Verbesserungen daran angebracht.

[1]) Diese Zeitschr. 37, 364 (1901).
[2]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 274.

Der Apparat besteht aus einer Gasbürette, welche durch einen Dreiweghahn oben einerseits mit dem Gasvorrat in einem Gasometer, anderseits mit dem Absorptionsgefäss (Schüttelgefäss) in Verbindung steht. Um den Messbereich der Gasbürette bei annähernd derselben absoluten Genauigkeit zu vergrössern, wurde an derselben eine von Bleier[1]) angegebene Vorrichtung angebracht (siehe Fig. 1). Die Bürette *a*, welche bei meinen Versuchen 25 ccm fasste (1 ccm entsprach einer Länge von rund 1·6 cm), kommuniziert unten und oben mit einer Reihe *b* von vier länglichen Gefässen, die gleichfalls je ein Volumen von genau 25 ccm zwischen den Marken an den verengten Stellen hatten (die Kalibrierung geschah durch Auswägen mit Quecksilber und wurde auf 18° bezogen). Unten kann der Zufluss des Quecksilbers getrennt durch die beiden Hähne *d* und *e* abgesperrt werden, während oben *a* und *b* gemeinsam in den Dreiweghahn[2]) *f* münden. Parallel mit *a* verläuft dicht daneben das Manometerrohr *c* von genau der gleichen Weite. Unten stehen *a*, *b* und *c* durch ein Dreiwegstück und einen Schlauch in Verbindung mit dem Niveaugefäss *g*. *a*, *b* und *c* sind von einem Wassermantel mit Thermometer umgeben, der durch einen hindurch geblasenen Luftstrom umgerührt werden kann (in Wirklichkeit befindet sich *b* hinter *a* und *c*).

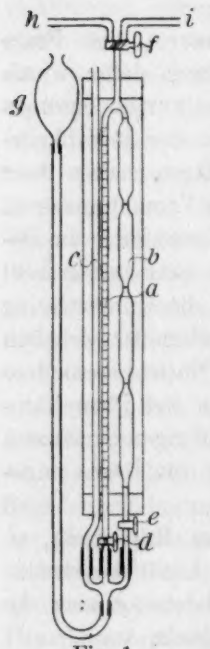


Fig. 1.

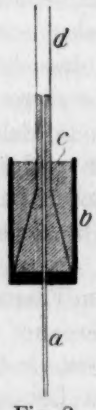


Fig. 2.

Um ein bestimmtes Gasvolumen abzumessen, wird *d* geschlossen, *e* geöffnet und das Quecksilber auf eine der Marken von *b* eingestellt. Dann wird *e* geschlossen und *d* geöffnet, und hierauf werden mit der Bürette *a* wie gewöhnlich die Bruchteile von 25 ccm gemessen, indem das Quecksilber im Manometer und in der Bürette auf die gleiche Höhe eingestellt wird. Dieses liess sich leicht auch ohne Fernrohr durch einen hinter *a* und *c* angebrachten Spiegelglasstreifen erreichen, indem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2758 (1897).

[2]) Es wurde (siehe Fig. 1) ein Hahn mit zwei schrägen Durchbohrungen angewandt; durch eine am Hahnküken eingeschliffene Rille konnte ausserdem noch *h* mit *i* in Verbindung gesetzt werden.

über die eine Quecksilberkuppe nach ihrem eigenen Spiegelbild und dem der andern hinvisiert wurde. Zur feinern Einstellung des Niveaugefässes wurde ausserdem eine von Kühl[1]) angegebene Vorrichtung verwandt.

Zur Verbindung der Gasbürette mit dem Schüttelgefäss diente eine Kupferkapillare von 2·5 m Länge, 3 mm Dicke und 1 mm innerer Weite. Um ihre beiden Enden in die entsprechenden Glasröhren einzukitten, erwies sich folgende Art der Verbindung als zweckmässig: Etwa 6 cm von dem Ende der Kupferkapillare *a* (siehe Fig. 2) wurde eine Messinghülse *b* an dieselbe angelötet, welche so weit war, dass sie das Ende der Glasröhre *d* umfassen konnte. Nun wurde *b* mit heissem Wachskolophoniumkitt *c* gefüllt, dann *d* über *a* in *b* hineingeschoben und der Kitt bis an das Ende von *a* in *d* hineingesogen. Diese Verbindung hielt auch das heftigste Schütteln aus, ohne sich zu lockern. Um sie auch an der Gasbürette bequem anbringen zu können, wurde die letztere durch einen Schliff mit *d* verbunden.

Zwischen den Versuchen wurde stets das Gas in der Bürette und in der Kapillare bis zum Zweiweghahn am Schüttelgefäss unter einen Druck von ca. 30 cm Quecksilber gesetzt, ohne dass sich auch nach längerer Zeit eine Undichtigkeit gezeigt hätte. Sämtliche Hähne waren mit Spiralfedern fest angezogen.

Als Gasometer diente eine etwa 12 Liter fassende Glasflasche mit reinstem Glyzerin als Sperrflüssigkeit. Zur Abdichtung des Halses wurde derselbe ganz mit Wachskolophoniumkitt ausgegossen. Da mit trockenem Gas gearbeitet wurde, konnte eine dauernde feste Verbindung des Gasometers mit der Gasbürette hergestellt werden, und zwar wurden sämtliche Teile derselben unter Vermeidung jeglicher Gummiverbindungen aneinander geschmolzen. Vom Gasometer aus folgte zunächst ein seitlich angesetztes Rohr mit Zweiweghahn zum Einleiten des Gases, dann eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, die, um ein etwaiges Zurücksteigen zu verhüten, aus zwei kleinen einfachen gegen einander geschalteten Waschflaschen bestand; endlich schloss sich hieran ein U-Rohr mit auf Asbest ausgebreitetem Phosphorpentoxyd, welches durch eine biegsame Glasspirale mit der Gasbürette in Verbindung stand. Da die Gase bereits vor dem Einleiten in das Gasometer getrocknet wurden, so dienten diese Trockenmittel nur dazu, die letzten Spuren Wasserdampf zu absorbieren, und hielten lange Zeit vor.

Die Berechtigung, mit trockenem Gas zu arbeiten, ergibt sich aus

---

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 400, Fig. 6 (1903).

der Übereinstimmung meiner Messungen der betreffenden Gaslöslichkeiten in reinem Wasser mit den zuverlässigen Ergebnissen anderer Beobachter (siehe unten), da sich ja eine unvollständige Trocknung (bzw. Rückdiffusion von Wasserdampf) in dem einen Falle und eine unvollständige Sättigung in dem andern Falle am Endresultat im entgegengesetzten Sinne also sehr stark geltend machen müssen. So erweisen sich denn auch derartig komplizierte Versuchsanordnungen, wie sie von Knopp (loc. cit.) benutzt worden sind, als überflüssig.

Die dauernde Reinheit des Gasometerinhalts wurde übrigens durch häufig angestellte Messungen der Löslichkeiten in reinem Wasser kontrolliert.

Die Schüttelgefässe, welche für die Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff zur Verwendung kamen, fassten bei 25° genau 850, 760·6 und 707·1 ccm, das für die Versuche mit Stickoxydul und Kohlendioxyd ebenfalls bei 25° 102 ccm. Sie waren durch Auswägen mit Wasser (unter Berücksichtigung des Luftauftriebs) geeicht.

Zum Auskochen der Lösungen diente für die Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff ein Rundkolben von etwa 2·5 Litern Inhalt, für die Versuche mit Stickoxydul und Kohlendioxyd ein zylindrisches Gefäss von etwa 400 ccm Inhalt, welche jedesmal doppelt soviel Flüssigkeit aufnahmen, als das betreffende Schüttelgefäss fasste. Beide waren mit Rückflusskühlern versehen, von denen eine Leitung mit Hahn zu einem Manometer und zur Wasserstrahlpumpe führte. Ausserdem führte noch ein kapillares Glasrohr durch den Gummistopfen, welcher die Gefässe abschloss, bis auf den Boden derselben. Oberhalb des Stopfens konnte die Kapillare gleichfalls durch einen Hahn abgesperrt werden.

Die Lösungen wurden zunächst auf etwa 50—60° erwärmt, so dass sie beim Evakuieren sofort in lebhaftes Sieden gerieten (als Siedeerleichterer dienten Platinschnitzel). Nach 5—10 Minuten wurde die Leitung zur Pumpe geschlossen, ohne dass mit dem Erhitzen aufgehört wurde. Nun wurde das Schüttelgefäss, dessen unterer Ansatz durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit der oben erwähnten Glaskapillare in Verbindung stand, auf etwa 12—15 mm Quecksilberdruck evakuiert, so dass nach dem Öffnen beider Hähne die untere Hälfte der Flüssigkeit langsam in das Schüttelgefäss hinüberströmten und dort nochmals in lebhaftes Sieden geriet. Man erreichte so, dass die Flüssigkeit in sehr kurzer Zeit praktisch vollständig luftfrei wurde und garnicht mehr mit Luft in Berührung kam. Auch trat bei längerm Auskochen keine weitere Änderung in der gemessenen Löslichkeit der Gase ein.

Das Schüttelgefäss wurde zunächst in einem auf 15° gehaltenen Thermostaten abgekühlt und dann, nachdem es von dem Schlauch abgetrennt, sowie unten mit einer Schutzkappe versehen war, in einen Thermostaten von 25° gebracht[1]).

Der Gang der Versuche ist derselbe wie bei Just (loc. cit. Seite 346), nur dass hier das Gas direkt dem Gasometer entnommen wurde.

Zum Ablassen bestimmter Mengen Flüssigkeit dienten kleine Kölbchen mit engem, kalibriertem Hals von rund 50, bzw. 16 ccm Inhalt, deren Volumen durch Auswägen mit Wasser bestimmt und auf 25° berechnet war.

Nach Beendigung des Versuchs bei 25° wurde das Schüttelgefäss sofort in den Thermostaten von 15° getaucht.

III. Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der Versuche geschah nach der Formel:

$$l = \frac{c_{fl}}{c_g} = \frac{V_{b_1}\frac{T_a}{T_{b_1}}\frac{b_1}{b_2 - h_a} - V_{b_2}\frac{T_a}{T_{b_2}}\frac{b_2}{b_2 - h_a} - V_a}{V_{fl}}.$$

siehe Just, loc. cit. 348.

Hier bedeutet:

l die Ostwaldsche Löslichkeit, d. h. die Konstante im Henryschen Gesetz;

c_{fl} die Konzentration des Gases in der flüssigen Phase;

c_g die Konzentration des Gases in der Gasphase;

V_{b_1} das anfangs an der Bürette abgelesene Volumen;

V_{b_2} das am Ende an der Bürette abgelesene Volumen;

T_a die absolute Versuchstemperatur (im Thermostaten);

T_{b_1} die Anfangstemperatur der Bürette;

T_{b_2} die Endtemperatur der Bürette;

b_1 und b_2 der (auf 0° reduzierte) Stand des Barometers am Anfang und am Ende der Versuche;

h_a die Wasserdampfspannung bei der Temperatur T_a;

V_a das in das Kölbchen abgelassene Flüssigkeitsvolumen, bei T_a im Thermostaten gemessen;

V_{fl} das Volumen der Flüssigkeit im Absorptionsgefäss während des Versuchs. (V_{fl} = Inhalt des Absorptionsgefässes $- V_a$).

[1]) Die Thermometer in beiden Thermostaten und an der Gasbürette waren mit einem Normalthermometer verglichen.

Wenn das Schüttelgefäss bei einer Versuchsreihe von höhern Temperaturen auf niedere abgekühlt wird, so ist für die Berechnung der Versuche bei den niedern Temperaturen an V_a eine Korrektion anzubringen wegen der Kontraktion des Gefässes und seines Inhalts, und zwar ist diese Korrektion, um welche V_a vermehrt werden muss, gleich der Kontraktion der Flüssigkeit vermindert um die des Gefässes[1]).

Bei der Berechnung dieser Korrektionen wurde der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases gleich 0·000 03 gesetzt und der des Wassers bei 20° gleich 0·0002.

Die Ausdehnungskoeffizienten der Lösungen wurden folgenden Quellen entnommen und für die betreffenden Konzentrationen graphisch interpoliert.

Marignac, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 364 (1872):
H_2SO_4, HCl, NaCl.

Forch, Wied. Ann. **55**, 100 (1895):
HNO_3, H_2SO_4, NaOH, KOH, K_2SO_4, KBr, KJ, KNO_3.

Die übrigen Daten wurden den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Boernstein entnommen. Für *CsCl* und *RbCl* lagen keine Messungen vor; wegen der Kleinheit des Schüttelgefässes bei den betreffenden Versuchen genügte es jedoch, den für Wasser gefundenen Wert dafür einzuführen.

Für die Dampfspannung des Wassers wurden die Werte der Tabelle in Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch Seite 156 und 157 entnommen.

Die Dampfspannungsverminderungen wurden aus den Messungen von Tammann[2]) und denen von Dieterici[3]) mit Hilfe des Babo-Wüllnerschen Gesetzes für die betreffenden Temperaturen T_a berechnet.

Für einige Stoffe (z. B. *HCl*[4]), HNO_3 u. a.) mussten die Dampfspannungsverminderungen nach dem Raoult-van't Hoffschen Gesetz berechnet werden unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation, wie sie sich aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt. Nun sind

---

[1]) Wenn bisweilen zur Kontrolle Versuche direkt bei Temperaturen unter 25° angestellt wurden, so wurde natürlich das Volumen des Schüttelgefässes auf diese Temperaturen umgerechnet. Ebenso wurde stets das Volumen der abgelassenen Flüssigkeitsmenge (V_a) bei der Temperatur bestimmt, bei der der Versuch begonnen wurde.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 733.

[3]) Wied. Ann. **50**, 47 (1893); **62**, 616 (1897) und **67**, 859 (1899).

[4]) Nach Dolezalek, Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898) beträgt der *HCl*-Partialdruck einer fünffach-normalen Lösung bei 30° erst 0·245 mm Quecksilber.

ja zwar die so erhaltenen Werte der Dissoziation nur annähernd richtig, aber sie genügen doch für den vorliegenden Zweck[1]).

Die Dampfdruckverminderung durch Auflösung des betreffenden Gases ist zu vernachlässigen[2]). Sämtliche verwandten Substanzen wurden auf ihre Reinheit geprüft und nötigenfalls gereinigt.

Die Gehaltsbestimmung geschah meistens massanalytisch; die Säuren und Basen wurden mit $^1/_{10}$-norm. HCl, bzw. $^1/_{10}$-norm. Barytwasser, die Chloride, Bromide und Jodide wurden nach Volhard titriert. Nur K_2SO_4 und KNO_3 wurden durch Eindampfen und Wägen des getrockneten Rückstandes bestimmt.

Der Gehalt (m) ist stets in Grammäquivalenten pro Liter angegeben.

Meistens wurden zur Kontrolle zwei Versuche bei nahezu gleicher Konzentration angestellt.

IV. Versuche.

1. Versuche mit Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure, die etwas $HgCl_2$ enthielt, auf reines Aluminium dargestellt[3]), mit verdünnter Kalilauge und einer Kaliumpermanganatlösung gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Vor der Entwicklung des Gases wurde der Kolben, in dem die Entwicklung stattfand, sowie die gesamte Leitung mit den Waschflaschen evakuiert, und erst nachdem der Wasserstoff etwa eine Stunde lang ins Freie geleitet war, wurde er im Gasometer aufgefangen. Sollte, trotzdem die Abdichtung der Verbindungsstellen so sorgfältig wie möglich bewirkt war (die Salzsäure war auch vorher ausgekocht), noch eine Spur Luft in dem Wasserstoff enthalten gewesen sein (andere Verunreinigungen kommen wohl nicht in Betracht), so würde dadurch jedenfalls kein merkbarer Fehler in die Messungen hineinkommen, da die Löslichkeit der Luft in Wasser bei Zimmertemperatur annähernd gleich der des Wasserstoffs ist[4]), und auch die Löslichkeitsbeeinflussungen von Stickstoff und Sauerstoff durch Elektrolyte annähernd von derselben Grössenordnung sind (siehe weiter unten Seite 281 ff.).

---

[1]) Ein Fehler von 20% in der Dissoziation würde bei einer 1-norm. Lösung und 25° erst einem Fehler des Dampfdrucks von 0·1 mm Quecksilber entsprechen.

[2]) Siehe Just, loc. cit. 353.

[3]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **22**, 3 (1897).

[4]) Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1408 (1901).

Die so erhaltenen Werte für die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser bei 25 und 15° sind folgende:

$l_{25°}$	$l_{15°}$	
0·01935	0·01973	direkt bei 15° bestimmt
0·01911	0·01979	siehe S. 264 Anm. [1]).
0·01932		
0·01936		
0·01922		
0·01921	0·01992	
0·01924	0·01984	
Mittel 0·01926	0·01982	

Zum Vergleich seien die Messungen anderer Beobachter hierher gesetzt. Da diese meist den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten angeben, so sind die Daten hier und im folgenden durch Multiplikation mit $1 + \alpha t$ in Löslichkeiten umgerechnet.

$l_{25°}$	$l_{20°}$	$l_{15°}$	$l_{10°}$	$l_{5°}$	
0·01941	1972	2008	2050	2098	Timofejew, Diese Zeitschr. **6, 141** (1890).
0·01913	1953	1987	2026	2080	Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 89 (1891).
—	—	1987	—	—	Steiner, Wied. Ann. **52,** 275 (1894).
0·01911	2045	2172	2294	2409	Braun, Diese Zeitschr. **33,** 721 (1900).
0·01992	2000	—	—	—	Just, Diese Zeitschr. **37,** 342 (1901).
	2021	—	—	—	Knopp, Dissert. Berlin 1903.
	—				Knopp, Diese Zeitschr. **48,** 49 (1904).

Zu dieser Zusammenstellung ist folgendes zu bemerken:

Während die Daten Brauns bei 25° mit den andern verhältnismässig gut übereinstimmen, sind sie bei den tiefern Temperaturen erheblich grösser als diese, und zwar werden die Abweichungen um so beträchtlicher, je tiefer die Temperatur ist. Bei näherer Prüfung seiner Arbeit ergibt sich nun, dass er, wie es scheint, die Kontraktion des Schüttelgefässes und seines Inhalts (sie oben Seite 264) beim Übergang auf niedere Temperaturen unberücksichtigt gelassen hat[1]), die allerdings bei seinen Vorgängern Gordon und Roth ziemlich zu vernachlässigen war (Grosses Volumen des absorbierten N_2O und kleines Schüttelgefäss). Berechnet man diese Korrektion schätzungsweise nach den Dimensionen seines Apparates, so zeigt sich, dass sie annähernd dieselbe Grösse hat, wie die Abweichungen von den Daten Timofejews und Winklers. Infolgedessen sind von Brauns Messungen nur die bei 25° angestellten zu verwerten (dasselbe gilt natürlich auch für die Messungen an N_2 in derselben Arbeit).

Die Messungen von Just sind vielleicht deswegen weniger genau,

[1]) Wenigstens gibt er nichts darüber an.

weil dieser Autor ein ziemlich kleines Schüttelgefäss (400 ccm) verwandte.

Ebenso sind auch gegen die unzweckmässige Versuchsanordnung von Braun und Knopp Bedenken zu erheben[1]).

Wegen des geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Wasserstoffs[2]) erschien es zwar aussichtslos, den von Rothmund ausgesprochenen Satz (siehe oben Seite 258) an diesem Gas einer Prüfung zu unterziehen. Jedoch war es wünschenswert, Steiners Messungen in dem oben angedeuteten Sinne (siehe Seite 259) zu ergänzen. Diese Messungen wurden daher nur bei einer Temperatur, 25°, ausgeführt.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Wasserstoff in wässerigen Lösungen bei 25°.

(Siehe Fig. 3.) m = Gehalt in g-Äquiv./Liter.

CH_3COOH		$CH_2ClCOOH$		HNO_3		HCl	
m	$l_{25°}$	m	$l_{25°}$	m	$l_{25°}$	m	$l_{25°}$
0·517	0·01925	0·527	0·01905	0·741	0·01851	0·426	0·01875
0·528	0·01923	0·990	0·01852	0·753	0·01868	0·432	0·01868
1·160	0·01903	1·773	0·01783	1·22	0·01812	1·063	0·01789
1·20	0·01895			1·45	0·01782	1·602	0·01732
1·963	0·01885			2·09	0·01739	1·802	0·01699
1·980	0·01882			2·96	0·01690	1·928	0·01688
3·178	0·01862			3·18	0·01667	2·338	0·01652
3·220	0·01858			3·22	0·01633	2·438	0·01627
4·157	0·01849			4·13	0·01611	2·836	0·01606
				4·23	0·01589		

$\frac{H_2SO_4}{2}$		$NaOH$		KOH	
m	$l_{25°}$	m	$l_{25°}$	m	$l_{25°}$
0·527	0·01869	0·543	0·01632	0·536	0·01658
0·562	0·01838	0·571	0·01608	0·715	0·01539
0·985	0·01780	0·962	0·01442	1·059	0·01378
1·122	0·01768	0·974	0·01409	1·056	0·01389
1·866	0·01642	1·059	0·01372	1·480	0·01195
1·905	0·01632	1·137	0·01348		
2·605	0·01575	1·850	0·01018		
3·045	0·01496	3·400	0·00648		
3·174	0·01456	3·430	0·00639		
3·962	0·01422	4·687	0·00483		
3·989	0·01402				

[1]) Kleines Absorptionsgefäss (354 ccm); grosser Querschnitt der Bürette (1 ccm entsprach einer Länge von etwa 0·55 cm); grosses abgelassenes Flüssigkeitsvolumen (V etwa gleich 100 ccm), so dass das Volumen des absorbierten Wasserstoffs nur etwa 5% der gesamten an der Bürette abgelesenen Volumendifferenz betrug.

[2]) Aus demselben Grunde ist die Kritik von Roth (loc. cit. S. 115) an den Messungen Steiners zurückzuweisen, da es durchaus berechtigt erscheint, in die-

Tabelle 2.

Löslichkeit von Wasserstoff in wässerigen Lösungen bei 25° graphisch interpoliert.

In Wasser $l_{25°} = 0.01926$.

$m =$	0·5	1	2	3	4
CH_3COOH	0·0192	0·0191	0·0188	0·0186	0·0186
$CH_2ClCOOH$	0·0189	0·0186	0·0180		
HNO_3	0·0188	0·0183	0·0174	0·0167	0·0160
HCl	0·0186	0·0179	0·0168	0·0159	
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0·0185	0·0177	0·0163	0·0150	0·0141
KOH	0·0167	0·0142			
$NaOH$	0·0165	0·0139	0·0097	0·0072	0·0055

Löslichkeit von H_2 bei 25°.

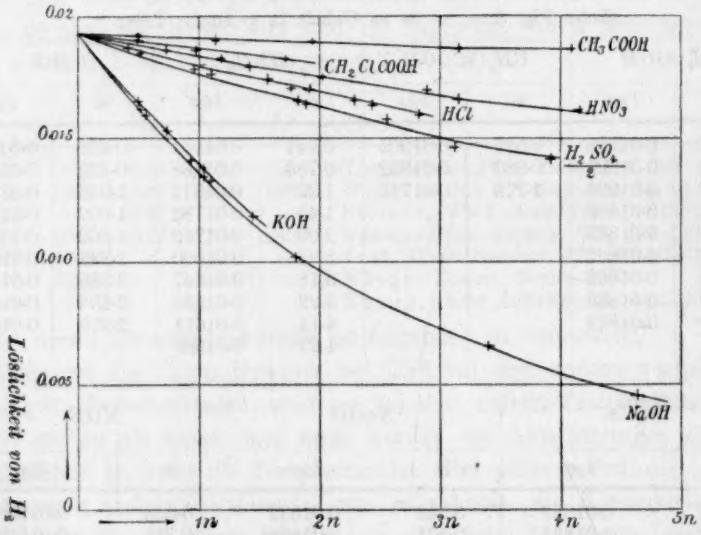


Fig. 3 (siehe Tabelle 1).

2. Versuche mit Sauerstoff.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von reinem $KClO_3$ mit einer gleichen Gewichtsmenge Braunstein dargestellt, welcher vorher durch Erhitzen von organischen Verunreinigungen befreit war. Das Gas wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und unter denselben Vorsichtsmassregeln wie beim Wasserstoff im Gasometer aufgefangen.

sem Falle zur Umrechnung der Löslichkeit in Lösungen den für reines Wasser gefundenen Temperaturkoeffizienten zu verwenden. (Hinsichtlich der Gehaltsbestimmung aus der Dichte siehe Seite 281.)

Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Sättigung erheblich langsamer eintrat, als beim Wasserstoff. Es steht dieses im Einklang mit den Unterschieden der Diffusionskonstanten dieser beiden Gase im Wasser nach den Bestimmungen von Hüfner[1]).

Die Messungen der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ergaben folgende Werte:

$l_{25°}$	$l_{15°}$	
0·03096	0·03639	
0·03074	0·03640	
0·03096	0·03619	direkt bei 15° gemessen.
0·03087	0·03635	
0·03081	0·03618	
0·03091	0·03643	
	0·03618	
Mittel: 0·03080	0·03630	

Von andern Beobachtern wurde gefunden:

$l_{25°}$	$l_{15°}$	
0·03171	0·03690	Bohr und Bock, Wied. Ann. **44**, 318 (1891).
0·03097	0·03603	Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1764 (1889).

Am zuverlässigsten sind von diesen Daten wohl die Winklerschen, da dieser Autor auf zwei verschiedenen Wegen, durch chemisch-analytische und durch absorptiometrische Bestimmung zu nahezu gleichen Ergebnissen gelangte.

Tabelle 3.

Löslichkeit von Sauerstoff bei 25 und 15°.

(Siehe Figg. 4 und 5).

HNO_3			HCl			$\frac{H_2SO_4}{2}$		
m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$
0·492	0·03021	0·03478	0·578	0·02963	0·03431	0·489	0·02887	0·03366
0·494	0·03016	0·03490	0·579	0·02960	0·03410	0·527	0·02875	0·03375
1·00	0·02954	0·03354	1·170	0·02817	0·03217	0·977	0·02757	0·03210
1·008	0·02963	0·03365	1·176	0·02833	0·03209	1·017	0·02745	0·03217
1·88	0·02853	0·03175	1·736	0·02733	0·03069	1·896	0·02545	0·02886
1·901	—	0·03166	1·982	0·02674	0·02988	1·829	0·02577	0·02930
						2·947	0·02285	0·02584
						3·512	0·02198	0·02399
						4·951	—	0·02174
						5·293	0·01918	0·02067

[1]) Wied. Ann. **60**, 139 (1897).

$NaCl$			$\frac{K_2SO_4}{2}$			$NaOH$		
m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$
0·530	0·02598	0·03045	0·499	0·02528	0·02944	0·559	0·02434	0·02777
0·535	0·02604	0·03052	0·506	0·02530	0·02922	0·601	0·02424	0·02784
1·020	0·02226	0·02601	0·968	—	0·02395	1·033	0·02020	0·02291
1·034	0·02202	0·02557	0·970	0·02096	0·02377	1·059	0·01991	0·02262
1·880	—	0·01898				2·077	0 01295	0·01479
1·890	0·01663	0·01904	KOH			2·089	0·01272	0·01456
1·921	0·01654	0·01869						
			0·577	0·02447	0·02791			
			0·579	0·02435	0·02791			
			1·157	0·01920	0·02191			
			1·170	0·01914	0·02181			

Tabelle 4.

Löslichkeit von Sauerstoff graphisch interpoliert.

	In Wasser $l_{25°} = 0{\cdot}03080$						$l_{15°} = 0{\cdot}03630$					
	$t = 25°$						$t = 15°$					
$m =$	0·5	1	2	3	4	5	0·5	1	2	3	4	5
HNO_3	0·0302	295	284	—	—	—	348	336	315	—	—	—
HCl	0·0296	287	267	—	—	—	344	327	299	—	—	—
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0·0288	275	251	229	209	194	338	319	335	256	233	213[1])
$NaCl$	0·0262	223	158	—	—	—	308	260	182	—	—	—
$\frac{K_2SO_4}{2}$	0·0253	207	—	—	—	—	294	237	—	—	—	—
KOH	0·0252	206	—	—	—	—	291	234	—	—	—	—
$NaHO$	0·0250	204	133	—	—	—	288	231	152	—	—	—

3. Versuche mit Kohlendioxyd.

Das Gas wurde aus festem Kohlendioxyd entwickelt und unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln direkt im Gasometer aufgefangen. Wegen der tiefen Temperatur der verdampfenden CO_2 (— 78°) ist das Gas bereits nahezu trocken, so dass die Trocknung auf dem Wege vom Gasometer zur Gasbürette als genügend angesehen werden konnte. Eine Verunreinigung mit Luft musste sich hier (ebenso wie beim N_2O, siehe unten) sehr stark geltend machen (Verhältnis der Löslichkeiten wie 40 : 1). Indessen zeigte sich praktisch kein Unterschied in der Löslichkeit des Gases, welches nach der Füllung des Gasometers direkt in der Bürette aufgefangen war, also besonders rein sein musste, und solchen Gases, welches wochenlang im Gasometer gestanden hatte. Auch wurden grössere Mengen (ca. 250 ccm) des Gases von konzentrierter Kalilauge vollständig absorbiert.

[1]) Betr. der höhern Konzentrationen hier und im folgenden siehe S. 286, Anm. 1.

Löslichkeit von O_2 bei 25°.

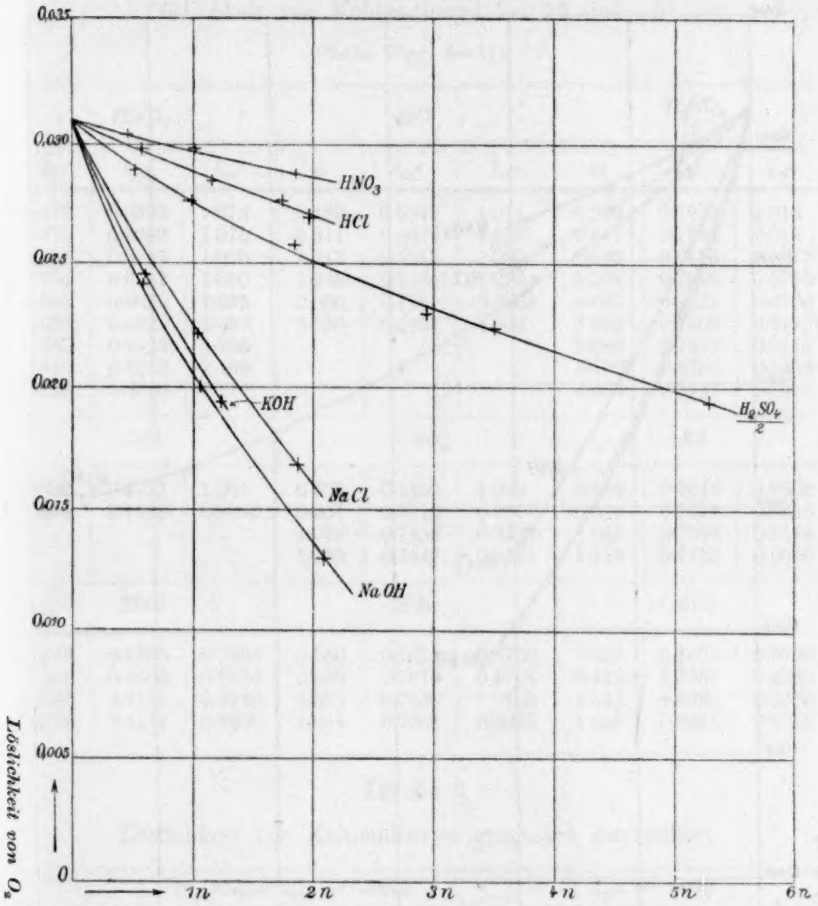


Fig. 4 (siehe Tabelle 3).

K_2SO_4 ist fortgelassen, da es zu nahe mit *KOH* zusammenfällt.

Die für die Löslichkeit in reinem Wasser gefundenen Werte sind folgende:

	$l_{25°}$	$l_{15°}$
	0·8270	1·071
	0·8245	1·074
	0·8250	1·067
	0·8249	1·067
	0·8256	1·073
	0·8260	1·068
Mittel:	0·8255	1·070

Löslichkeit von O_2 bei 15°.

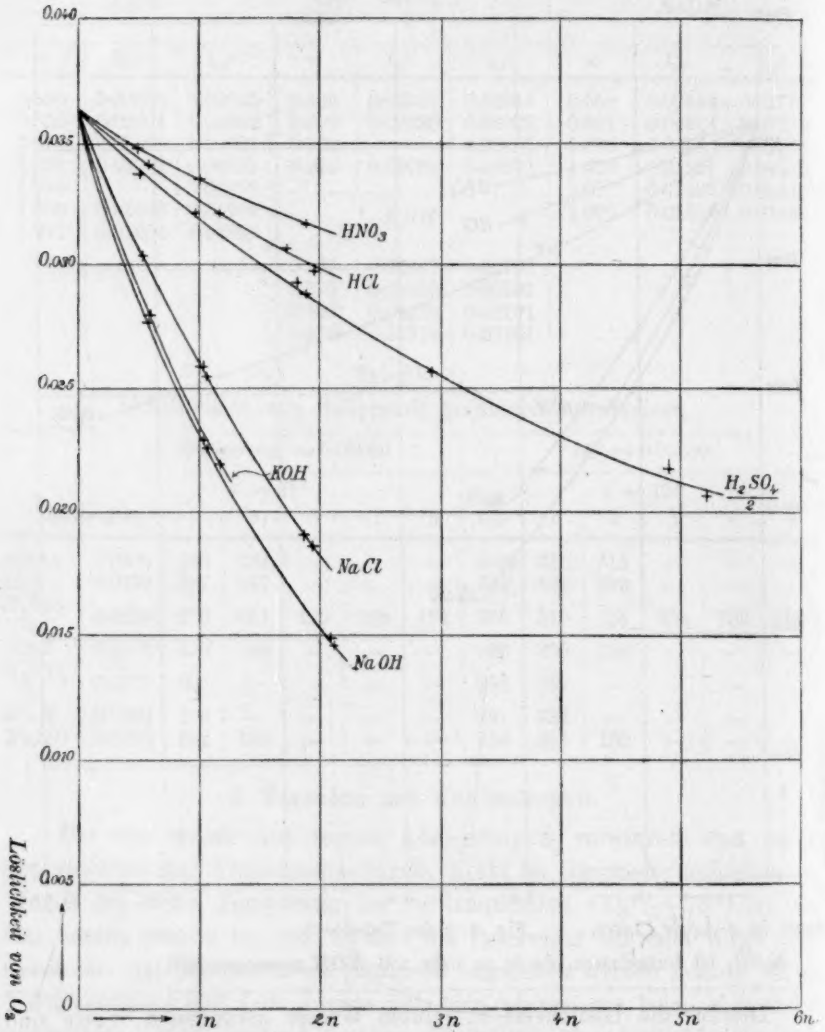


Fig. 5 (siehe Tabelle 3).

K_2SO_4 ist fortgelassen, da es zu nahe mit *KOH* zusammenfällt.

Von andern Beobachtern wurde gefunden:

$l_{15\cdot2°}$		
1·067	Setchenow, Ann. de chimie (6) **25**, 226 (1892).	

$l_{25°}$	$l_{18°}$	
0·8285	1·075	Bohr, Wied. Ann. **68**, 504 (1899).

Tabelle 5.

Löslichkeit von Kohlendioxyd bei 25 und 15°.

(Siehe Figg. 6—11).

HNO_3			HCl			$\frac{H_2SO_4}{2}$		
m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$
0·472	0·8382	1·073	0·499	0·8047	1·041	0·512	0·7923	1·016
0·475	0·8366	1·075	0·511	0·8074	1·042	0·517	0·7936	1·016
0·557	0·8387	1·069	1·212	0·7973	1·020	0·995	0·7693	0·9772
0·704	0·8447	1·080	1·249	0·7984	1·023	1·039	0·7685	0·9775
1·382	0·8620	1·093	2·080	0·7951	0·9864	1·067	0·7672	0·9756
1·387	0·8622	1·093	2·180	0·7951	1·009	1·956	0·7302	0·9175
1·860	0·8752	1·105				2·088	0·7273	0·9143
2·519	0·8839	1·109				3·790	0·6736	0·8354
2·539	0·8865	1·111				3·800	0·6747	0·8385
$CsCl$			KNO_3			KJ		
0·552	0·7771	1·001	0·536	0·7832	1·002	0·559	0·7678	0·9809
0·554	0·7769	0·9995	0·537	0·7818	0·9997	0·573	0·7676	0·9835
			1·022	0·7452	0·9439	1·043	0·7236	0·9144
			1·033	0·7447	0·9421	1·119	0·7166	0·9090
$RbCl$			KBr			KCl		
0·479	0·7705	0·9908	0·550	0·7621	0·9783	0·423	0·7695	0·9892
0·481	0·7698	0·9910	0·565	0·7619	0·9766	0·432	0·7667	0·9865
1·007	0·7190	0·9210	1·056	0·7030	0·9100	1·045	0·6920	0·8875
1·012	0·7157	0·9200	1·064	0·7068	0·9065	1·058	0·6961	0·8910

Tabelle 6.

Löslichkeit von Kohlendioxyd graphisch interpoliert.

	In Wasser $l_{25°} = 0·8255$					$l_{15°} = 1·070$				
	$t = 25°$					$t = 15°$				
	$m = 0·5$	1	2	3	4	0·5	1	2	3	4
HNO_3	0·840	0·853	0·877	—	—	1·078	1·086	1·100	—	—
HCl	0·806	0·799	0·795	—	—	1·043	1·028	1·000	—	—
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0·794	0·770	0·730	0·698	0·667	1·018	0·978	0·917	0·870	0·828[1])
$CsCl$	0·781	—	—	—	—	1·006	—	—	—	—
KNO_3	0·784	0·747	—	—	—	1·005	0·946	—	—	—
KJ	0·775	0·727	—	—	—	0·992	0·923	—	—	—
$RbCl$	0·769	0·788	—	—	—	0·989	0·921	—	—	—
KBr	0·768	0·713	—	—	—	0·986	0·914	—	—	—
KCl	0·759	0·700	—	—	—	0·976	0·897	—	—	—

[1]) Siehe Seite 286 Anm. 1.

Löslichkeit von CO_2 in Säurelösungen bei 25°.

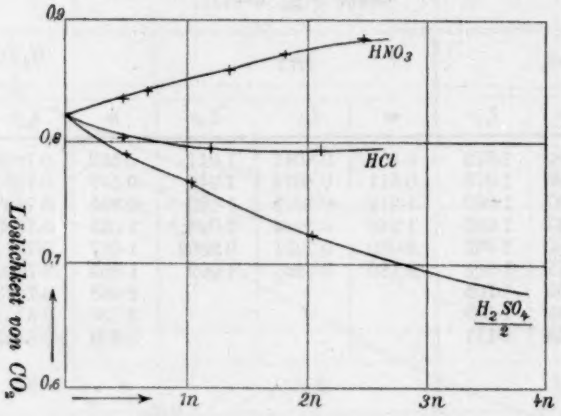


Fig. 6 (siehe Tabelle 5).

Löslichkeit von CO_2 in Säurelösungen bei 15°.

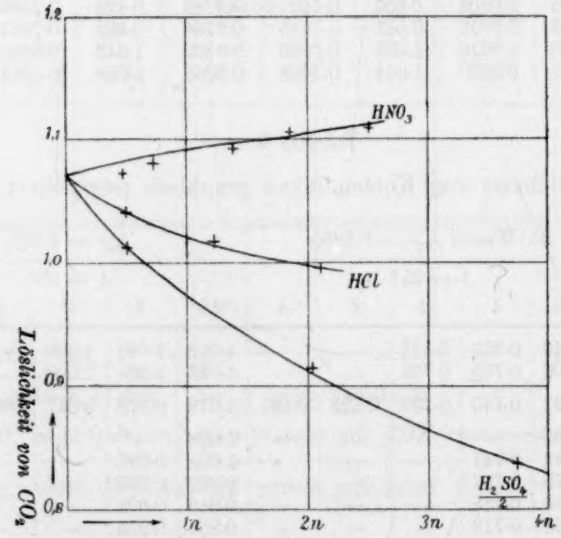
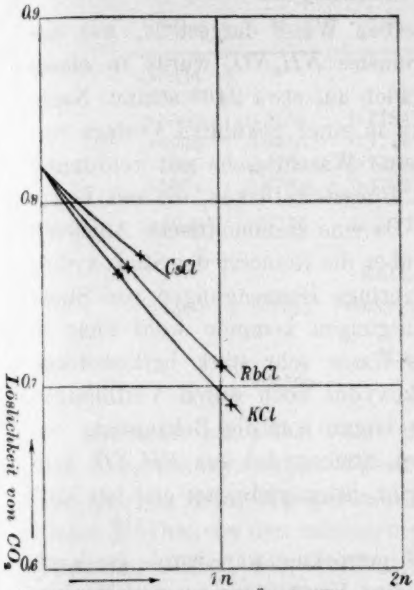
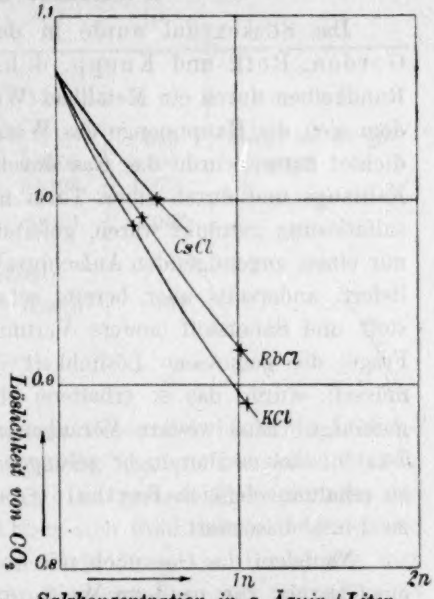


Fig. 7 (siehe Tabelle 5).

Löslichkeit von CO_2 in *KCl*-, *RbCl*- und *CsCl*-Lösungen.

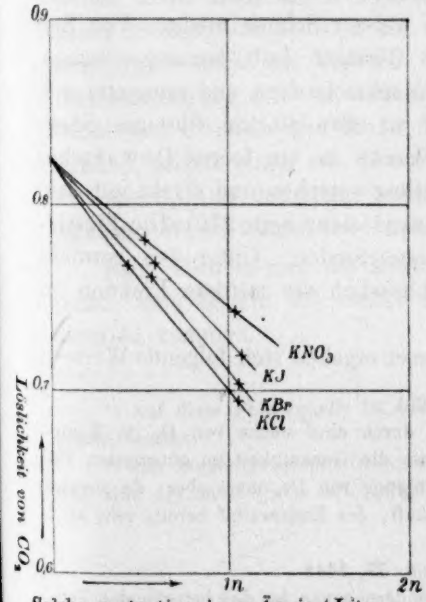


Salzkonzentration in g-Äquiv./Liter.
25°. Fig. 8 (siehe Tabelle 5).

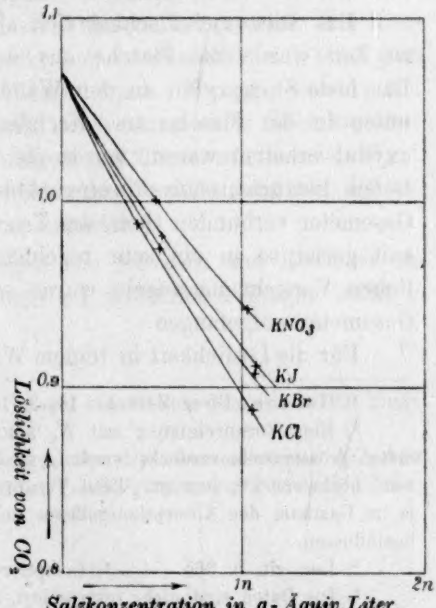


Salzkonzentration in g-Äquiv./Liter.
15°. Fig. 9 (siehe Tabelle 5).

Löslichkeit von CO_2 in *K*-Salzlösungen.



Salzkonzentration in g-Äquiv./Liter.
25°. Fig. 10 (siehe Tabelle 5).



Salzkonzentration in g-Äquiv.Liter.
15°. Fig. 11 (siehe Tabelle 5).

4. Versuche mit Stickoxydul.

Das Stickoxydul wurde in derselben Weise dargestellt, wie von Gordon, Roth und Knopp, d. h. reinstes NH_4NO_3 wurde in einem Rundkolben durch ein Metallbad (Weichlot) auf etwa 240° erhitzt. Nachdem sich die Hauptmenge des Wassers in einer gekühlten Vorlage verdichtet hatte, wurde das Gas durch eine Waschflasche mit verdünnter Kalilauge und durch einen Turm mit Bimssteinstücken, die mit Ferrosulfatlösung getränkt waren, geleitet. Da eine eudiometrische Analyse[1]) nur einen ungenügenden Aufschluss[2]) über die Reinheit des Stickoxyduls liefert, anderseits aber bereits sehr geringe Beimengungen von Stickstoff und Sauerstoff (andere Verunreinigungen kommen wohl nicht in Frage) die gemessene Löslichkeit des Gases sehr stark herabdrücken müssen, wurde das so erhaltene Stickoxydul noch durch Verflüssigen gereinigt. Eine weitere Veranlassung hierzu war die Behauptung von Just[3]), dass es ihm nicht gelungen sei, Stickoxydul aus NH_4NO_3 rein zu erhalten, obgleich Berthelot[4]) angibt, Stickoxydul sei erst bei 520° zu 1·5 % dissoziiert.

Nachdem das Gas noch mit $CaCl_2$ getrocknet war, wurde es durch ein Glasrohr von ca. 1 cm Weite (um eine Verstopfung zu verhüten) in eine längliche Flasche geleitet, die sich in einem grossen mit flüssiger Luft gefüllten Dewarschen Gefäss befand.

Das Stickoxydul schlug sich als weisser Schnee nieder. Von Zeit zu Zeit wurde die Flasche aus der flüssigen Luft herausgenommen. Das feste Stickoxydul an den Wänden schmolz dann und sammelte sich unten in der Flasche an. Nachdem so etwa 40 ccm flüssiges Stickoxydul erhalten waren, wurde die Flasche in ein leeres Dewarsches Gefäss getaucht, oben mit einer Ableitung versehen und direkt mit dem Gasometer verbunden (betr. des Trocknens siehe Seite 270). Die Flüssigkeit geriet so in ein sehr regelmässiges Sieden. Unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln wurde schliesslich die mittlere Fraktion im Gasometer aufgefangen.

Für die Löslichkeit in reinem Wasser ergaben sich folgende Werte[5]):

[1]) Gordon, Diese Zeitschr. **18**, 3 (1895).

[2]) Eine Verunreinigung mit N_2 kann durch eine solche von O_2 im Eudiometer grösstenteils verdeckt werden, so dass die Genauigkeit im günstigsten Fall wohl höchstens 1 % beträgt. Eine Verunreinigung von 1 % muss aber, da sie sich ja im Gasraum des Absorptionsgefässes anhäuft, das Endresultat bereits sehr stark beeinflussen.

[3]) Loc. cit. S. 365. [4]) Compt. rend. **77**, 1448.

[5]) Die Daten sind nicht interpoliert, sondern genau bei den betreffenden Temperaturen gemessen.

	$l_{25°}$	$l_{20°}$	$l_{15°}$	$l_{10°}$	$l_{5°}$	
	0·5934					
	0·5936					
	0·5957	0·6759	0·7784			
	0·5932	0·6745	0·7774		1·065	direkt bei 5° gemessen
	0·5959	0·6756	0·7786	0·9100	1·066	
	0·5934	0·6764	0·7792	0·9103	1·070	
Mittel:	0·5942	0·6756	0·7784	0·9101	1·067	
			Roth erhielt:			
	0·6281	0·7131	0·8315	0·9815	1·161	
und			Knopp:			
		0·6739				

Gordon hat selbst keine genauern Messungen über die Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser angestellt, sondern benutzt die alten von Carius dafür angegebenen Daten. Die grossen Abweichungen der Daten Roths von den meinigen erklären sich wohl dadurch, dass dieser Forscher, ebenso wie Gordon, zur Verbindung von Gasbürette und Schüttelgefäss einen Kautschukschlauch verwandte, was bei einer so ausgedehnten Versuchsreihe unbedingt zu verwerfen ist[1]). In der Tat werden denn auch die Abweichungen bei den niedern Temperaturen immer grösser, was deutlich auf diese Fehlerquelle hinweist. Zur Kontrolle wurde auch ein Versuch direkt bei 5° gemacht, der eine gute Übereinstimmung mit den andern Werten ergab. Knopp, welcher den Fehler von Gordon und Roth durch Anwendung einer Silberkapillare vermied, erhielt einen mit dem meinigen gut übereinstimmenden Wert. Man scheint also das Stickoxydul auch ohne Verflüssigung auf die angegebene Weise hinreichend rein zu erhalten[2]).

Nach alledem sind die Messungen von Gordon und Roth so ungenau, dass sie für die weiter unten zu erörternden Fragen nicht in Betracht kommen.

---

[1]) Auf diese Fehlerquelle ist auch bereits von Braun (loc. cit. S. 723) hingewiesen worden.

[2]) Ein besonders empfindliches Merkmal für die Abwesenheit von *NO*, bzw. NO_2 sind die unten (Seite 301) mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen.

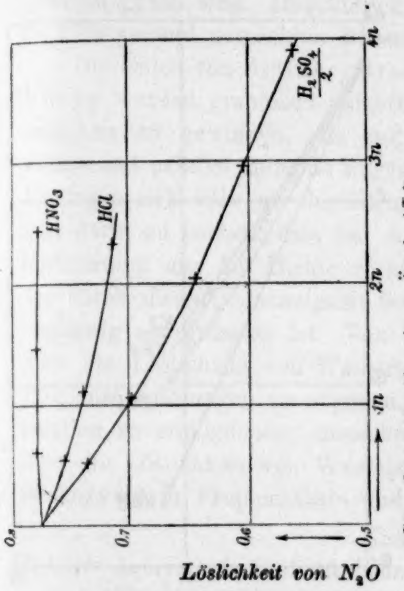
Tabelle 7. Löslichkeit von Stickoxydul bei 25 und 15°.
(Siehe Figg. 12—17.)

HNO_3			HCl			$\frac{H_2SO_4}{2}$		
m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$	m	$l_{25°}$	$l_{15°}$
0·610	0·5969	0·7770	0·549	0·5775	0·7550	0·523	0·5648	0·7328
0·614	0·5980	0·7766	0·550	0·5759	0·7528	0·526	0·5657	0·7340
1·253	0·6045	0·7767	1·089	0·5670	0·7360	1·050	0·5426	0·6997
1·254	0·6061	0·7767	1·093	0·5657	0·7347	1·054	0·5419	0·6984
2·405	0·6156	0·7735	2·300	0·5546	0·7103	2·042	0·5083	0·6440
2·435	0·6149	0·7737	2·340	0·5564	0·7122	2·047	0·5087	0·6428
						2·971	0·4819	0·6024
						2·963	0·4820	0·6030
						3·897	0·4569	0·5648
						3·973	0·4577	0·5640
NH_4Cl			$CsCl$			KJ		
0·598	0·5532	0·7203	0·514	0·5428	0·7074	0·550	0·5367	0·6950
0·600	0·5504	0·7185	0·545	0·5406	0·7036	0·557	0·5344	0·6916
1·158	0·5223	0·6800				0·886	0·5025	0·6466
1·166	0·5200	0·6775				0·913	0·5012	0·6442
$LiCl$			KBr			$RbCl$		
0·558	0·5276	0·6884	0·546	0·5306	0·6877	0·439	0·5399	0·7050
0·561	0·5278	0·6887	0·550	0·5318	0·6892	0·444	0·5386	0·7053
1·057	0·4760	0·6163	0·937	0·4908	0·6352	0·977	0·4873	0·6306
1·059	0·4773	0·6146	0·959	0·4899	0·6334	0·993	0·4846	0·6276
KCl			KOH					
0·558	0·5218	0·6782	0·541	0·5087	0·6591			
0·559	0·5217	0·6787	0·542	0·5093	0·6595			
1·070	0·4673	0·6046	1·074	0·4252	0·5427			
1·102	0·4639	0·6020	1·082	0·4221	0·5392			

Tabelle 8. Löslichkeit von Stickoxydul graphisch interpoliert.

	In Wasser $l_{25°} = 0·5942$					$l_{15°} = 0·7784$				
	$t = 25°$					$t = 15°$				
	$m = 0·5$	1	2	3	4	0·5	1	2	3	4
HNO_3	0·597	0·602	0·611	—	—	0·777	0·777	0·775	—	—
HCl	0·577	0·568	0·557	—	—	0·755	0·738	0·716	—	—
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0·566	0·543	0·509	0·482	0·463	0·734	0·699	0·645	0·602	0·562
NH_4Cl	0·557	0·529	—	—	—	0·730	0·691	—	—	—
$CsCl$	0·544	—	—	—	—	0·710	—	—	—	—
KJ	0·541	0·492	—	—	—	0·702	0·633	—	—	—
$LiCl$	0·535	0·483	—	—	—	0·697	0·623	—	—	—
KBr	0·536	0·485	—	—	—	0·697	0·627	—	—	—
$RbCl$	0·533	0·483	—	—	—	0·695	0·625	—	—	—
KCl	0·527	0·475	—	—	—	0·686	0·616	—	—	—
KOH	0·514	0·436	—	—	—	0·668	0·559	—	—	—

15° Löslichkeit von N_2O in Säurelösungen. 25°

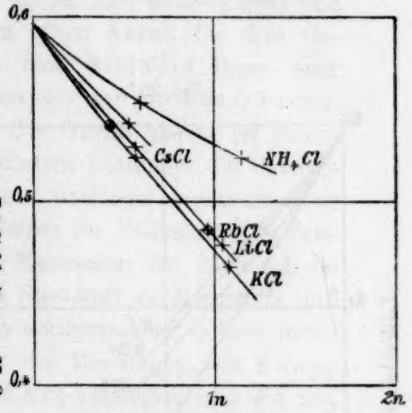


Löslichkeit von N_2O

Säurekonzentration in g-Äquiv./Liter.

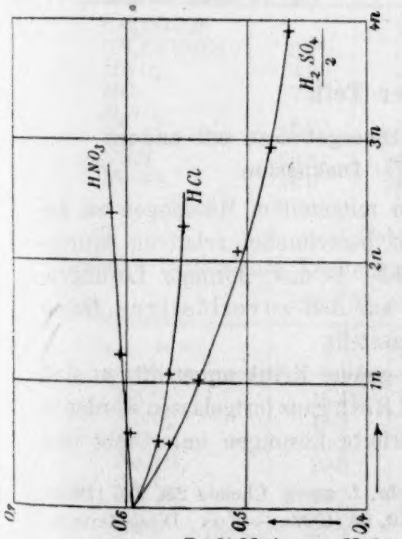
Fig. 13 (siehe Tabelle 7).

Löslichkeit von N_2O bei 25°.



Salzzusatz in g-Äquiv./Liter.

Fig. 14 (siehe Tabelle 7).

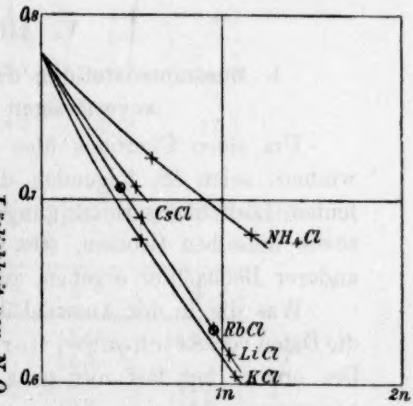


Löslichkeit von N_2O

Säurekonzentration in g-Äquiv./Liter.

Fig. 12 (siehe Tabelle 7).

Löslichkeit bei N_2O bei 15°.

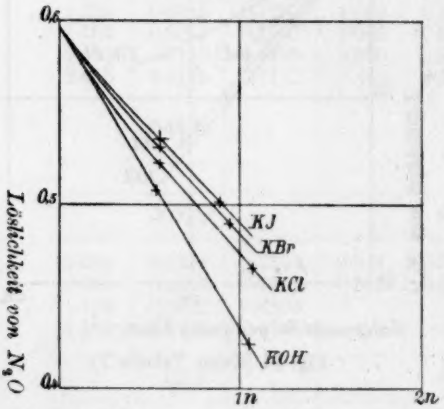


Salzzusatz in g-Äquiv./Liter.

Fig. 15 (siehe Tabelle 7).

Löslichkeit von N_2O

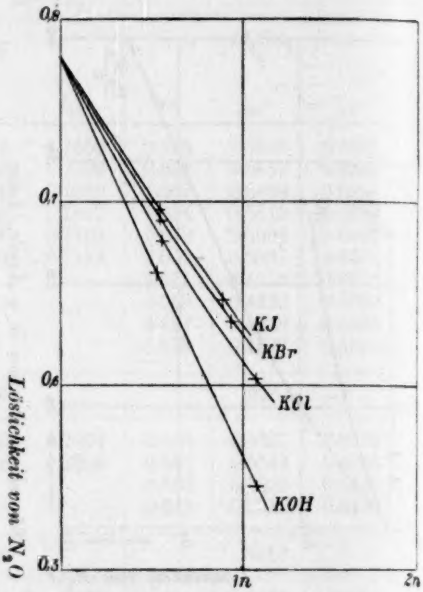
bei 25°.



Salzkonzentration in g-Äquiv./Liter.

Fig. 16 (siehe Tabelle 7).

bei 15°.



Salzkonzentration in g-Äquiv./Liter.

Fig. 17 (siehe Tabelle 7).

V. Allgemeiner Teil.

1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse mit andern zuverlässigen Daten. — Diskussion.

Um einen Überblick über die oben mitgeteilten Messungen zu gewinnen, seien im folgenden die daraus berechneten relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen für 0·5-, 1- usw. normale Lösungen, sowie dieselben Grössen, wie sie sich aus den zuverlässigen Daten anderer Beobachter ergeben, zusammengestellt.

Was die in der Auswahl derselben geübte Kritik anbetrifft, so sind die Daten von Setchenow, Gordon und Roth ganz fortgelassen worden[1]). Der erstere hat fast nur ganz konzentrierte Lösungen untersucht und

[1]) Die Untersuchungen von Gaus, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900). — Abegg und Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902). — Fox, Diese Zeitschr. **41**, 458 (1902). — MacLauchlan, Diese Zeitschr. **44**, 600 (1903) und Riesenfeld, Diese Zeitschr. **45**, 461 (1903) sind hier nicht in Betracht gezogen worden, da diese Forscher ja ein wesentlich anderes Ziel verfolgten.

gibt selbst[1]) an, dass seine Daten nur bis zur zweiten Dezimale annähernd genau sind. Hinsichtlich der letztern beiden ist auf die oben (S. 277) geltend gemachten Bedenken zu verweisen.

Die Daten von Steiner, Braun (nur die für 25°, siehe S. 266) und Knopp wurden graphisch aufgetragen, um einen Anhalt für ihre Genauigkeit zu gewinnen. Es zeigte sich, dass Steiners Daten sehr stetige und parallel laufende Kurven ergeben, die nur für etwa 0·5-norm. Lösungen sich teilweise durchschneiden. Der Grund hierfür ist jedenfalls darin zu suchen, dass bei den verdünntern Lösungen die Gehaltsbestimmung aus der Dichte verhältnismässig unsicher, anderseits aber der durch diese Ungenauigkeit bedingte Fehler im Endresultat verhältnismässig am grössten ist. Von Brauns Messungen bei 25° sind die über die Löslichkeit von Wasserstoff und Stickstoff in Harnstoff- und Propionsäurelösungen zu ungenau, um eine einigermassen sichere Interpolation zu ermöglichen; dasselbe gilt für die Messungen von Knopp über die Löslichkeit von Wasserstoff in KNO_3-Lösungen und die von Stickoxydul in Propionsäure- und Chloralhydratlösungen.

Tabelle 9.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Wasserstoff bei 25°.

m =	0·5	1	2	3	4
CH_3COOH		1 %	1 %	1 %	1 %
$CH_2ClCOOH$	3·7%	3·4	3·3		
HNO_3	4·8	4·9	4·8	4·4	4·2
HCl	7·3	7·0	6·4	5·8	
$\frac{H_2SO_4}{2}$	8·0	8·1	7·7	6·7	
KOH	26·6	26·4			
$NaOH$	28·6	27·9	24·8	20·9	17·9

Tabelle 10.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Wasserstoff bei 15° nach Steiner.

m =	1	2	3	4
$LiCl$	16·4%	14·8%	13·5%	12·4%
KNO_3	19·0	16·1	14·3	
KCl	20·2	17·7	15·7	14·1
$NaNO_3$	20·5	18·1	15·9	14·3
$\frac{CaCl_2}{2}$	20·7	18·2	16·3	14·7
$NaCl$	21·5	19·6	17·7	15·7
$\frac{MgSO_4}{2}$	22·9	20·2	18·1	16·2

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 125 (1889).

m =	1	2	3	4
$\frac{ZnSO_4}{2}$	23·2	20·4	18·2	16·1
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	27·2	23·6	20·8	
$\frac{K_2CO_3}{2}$	28·9	24·3	20·9	18·3
$\frac{Na_2CO_3}{2}$	28·8	24·3	21·0	
Zucker	32·0	30·5		

Dasselbe bei 25° nach Braun[1]):

m =	0·5	1	2
NaCl	26·3%	20·9%	

Dasselbe bei 20° nach Knopp:

NH_4NO_3	9·1%	8·8%	
$NaNO_3$	20·2	20·2	
KCl	21·8	21·2	17·0%
Chloralhydrat	8·8	9·2	8·1

Tabelle 11.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Sauerstoff bei 25 und 15°.

	$t = 25°$						$t = 15°$					
m	0·5	1	2	3	4	5	0·5	1	2	3	4	5
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
HNO_3	4	4	4				8·3	7·4	6·6			
HCl	7·8	6·8	6·3				10·4	8·9	8·8			
$\frac{H_2SO_4}{2}$	13·0	10·7	9·4	8·4	8·1	7·5	13·8	12·1	10·7	9·9	8·8	8·3
NaCl	30·0	27·6	24·3				30·3	28·4	25·1			
$\frac{K_2SO_4}{2}$	35·7	32·8					38·0	34·7				
KOH	36·4	33·1					39·7	35·5				
NaOH	37·7	33·8	28·6				41·3	36·4	30·6			

Überblickt man das vorliegende Versuchsmaterial, so zeigt sich, dass die relative Löslichkeitserniedrigung überall stark abhängig von der Temperatur ist, und zwar ist sie durchweg bei tieferer Temperatur grösser als bei höherer[2]). Dasselbe ergibt sich auch aus den Messungen

[1]) Ausserdem folgt noch aus Brauns Messungen, dass $BaCl_2$ (nur bis ca. 0·25-norm. gemessen) die Löslichkeit von H_2 viel stärker herabdrückt, wie $CaCl_2$ nach Steiner.

[2]) Die Konzentrationsänderung infolge der Wärmeausdehnung der Lösungen ist durchaus unzureichend zur Erklärung dieser Erscheinung.

Tabelle 12.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Kohlendioxyd bei 25 und 15°.

m	$t = 25°$					$t = 15°$				
	0·5	1	2	3	4	0·5	1	2	4	4
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
HNO_3	− 4	− 4	− 3			− 1·5	− 1·5	− 1·4		
HCl	+ 4·8	+ 3·3	+ 1·9			+ 5·1	+ 3·9	+ 3·3		
$\frac{H_2SO_4}{2}$	7·9	6·8	5·8	5·2	4·8	9·7	8·6	7·2	6·2	5·7
$CsCl$	10·9					12·0				
KNO_3	10·2	9·6				12·2	11·7			
KJ	12·3	12·0				14·6	13·7			
$RbCl$	13·8	13·1				15·1	13·9			
KBr	14·1	13·7				15·7	14·6			
KCl	16·2	15·2				17·6	16·2			

Tabelle 13.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Stickoxydul bei 25 und 15°.

m	$t = 25°$					$t = 15°$				
	0·5	1	2	3	4	0·5	1	2	3	4
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
HNO_3	− 1	− 1	− 1·1			0	0	0		
HCl	+ 5·7	+ 4·4	+ 3·1			+ 5·9	+ 5·1	+ 4·0		
$\frac{H_2SO_4}{2}$	9·4	8·7	7·2	6·3	5·5	11·3	10·2	8·6	7·5	6·9
NH_4Cl	12·4	10·9				12·8	11·2			
$CsCl$	16·8					17·5				
KJ	17·8	17·2				19·5	18·6			
KBr	19·5	18·3				20·8	19·4			
$LiCl$	19·8	18·7				20·8	19·9			
$RbCl$	20·5	18·7				21·3	19·7			
KCl	20·6	20·0				23·6	20·6			
KOH	26·9	26·6				28·3	28·1			

Tabelle 14.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Stickoxydul bei 20° nach Knopp.

	$m = 0·5$	1
KNO_3	16·3%	15·5%
$NaNO_3$	20·7	19·9

Tabelle 15. Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen von Äthylen bei 15° nach Billitzer (Diese Zeitschr. **40**, 535. 1902).

m =	1
NH_4OH	4%
KOH	35
$NaOH$	37
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	41

Tabelle 16. Reihenfolge der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung.

CO_2	H_2	N_2O	C_2H_4	O_2	Phenylthiokarbamid	Äthylazetat
HNO_3	CH_3COOH	HNO_3	NH_4OH	HNO_3	$CsNO_3$	NH_4NO_3
HCl	CH_2ClCO_2H	HCl	KOH	HCl	NH_4NO_3	KNO_3
$\frac{H_2SO_4}{2}$	HNO_3	$\frac{H_2SO_4}{2}$	$NaOH$	$\frac{H_2SO_4}{2}$	KJ	$NaNO_3$
$CsCl$	HCl	NH_4Cl	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	$NaCl$	$RbNO_3$	$\frac{MgSO_4}{2}$
KNO_3	$\frac{H_2SO_4}{2}$	$CsCl$		$\frac{K_2SO_4}{2}$	NaJ	$\frac{Na_2CO_3}{2}$
KJ	Chloralhydrat	KNO_3		KOH	$\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	$\frac{Na_2SO_4}{2}$
$RbCl$	$LiCl$	KJ		$NaOH$	$LiNO_3$	
KBr	KNO_3	KBr			KNO_3	
KCl	KCl	$LiCl$			$NaClO_4$	
$NaCl$	$NaNO_3$	$RbCl$			$NaNO_3$	
	$\frac{CaCl_2}{2}$	$NaNO_3$			KNO_2	
	$NaCl$	KCl			$KClO_3$	
	$\frac{MgSO_4}{2}$	KOH			$NaClO_3$	
	$\frac{ZnSO_4}{2}$				KBr	
	KOH				$NaNO_2$	
	$\frac{Na_2SO_4}{2}$				K- Azet.	
	$NaOH$				$\frac{AlCl_3}{3}$	
	$\frac{K_2CO_3}{2}$				KCl	
	$\frac{Na_2CO_3}{2}$				$\frac{BaCl_2}{2}$	
	Zucker				$NaCl$	
	$\frac{BaCl_2}{2}$				$\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
					$\frac{MgSO_4}{2}$	
					$\frac{K_2SO_4}{2}$	
					$\frac{Na_2CO_3}{2}$	
					$\frac{Na_2SO_4}{2}$	

von Bohr[1]) über die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser und in *NaCl*-Lösungen zwischen 0 und 60°.

Die aus seinen Daten berechneten relativen Löslichkeitserniedrigungen $\frac{l_0-l}{l_0}$ sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 17.

$t°$	1·17-n. *NaCl*	3·41-n. *NaCl*	$t°$	1·17-n. *NaCl*	3·41-n. *NaCl*
0°	28 %	60·4%	35°	22·3%	51·3%
5	28·1	59·5	40	21·9	50·4
10	26·7	57·8	45	22·7	50·9
15	25·9	56·6	50	23·2	50·7
20	24·4	55·2	55	22·6	49·8
25	23·2	53·6	60		49·0
30	22·3	52·0			

Es sind dieses die einzigen ältern für die Löslichkeit von Gasen bei mehrern Temperaturen vorliegenden zuverlässigen Daten, welche ich habe auffinden können.

Das Schwanken der Werte bei höhern Temperaturen ist wohl auf die dort infolge der grössern Dampfspannung grössern Versuchsfehler zurückzuführen. Sollte dort, wie es den Anschein hat, $\frac{l_0-l}{l_0}$ nahezu konstant werden, so stände dieses vielleicht im Zusammenhang mit dem Verschwinden anderer Anomalien des Wassers bei höhern Temperaturen[2]).

Die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung wächst in der Reihenfolge: CO_2, H_2, N_2O_2, C_2H_4, O_2, (N_2), Phenylthiokarbamid, Äthylazetat, und die der Löslichkeit in der Reihenfolge: (N_2), H_2, O_2, Phenylthiokarbamid, C_2H_4, N_2O, CO_2, Äthylazetat.

Ferner erkennt man, dass sich die Salze nach der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung im allgemeinen in die bereits früher erkannte Reihenfolge mit Andeutungen von Additivität ordnen: Nitrate erniedrigen am wenigsten, es folgen dann die Jodide, Bromide, Chloride, und am stärksten wirken die Sulfate. Hinsichtlich der Kationen ergibt sich die Reihe: NH_4, *Cs*, *Li*, *Rb*, *K*, *Na*. Anderseits zeigen die starken Säuren dieselbe Reihenfolge, wie die Salze mit gleichem Anion, ebenso unterscheiden sich *KOH* und *NaOH* im gleichen Sinne, wie die entsprechenden Salze, und zwar stehen die binären Salze stets zwischen der betreffenden Säure und Base.

Am ähnlichsten verhalten sich hinsichtlich der Reihenfolge der Elektrolyte die Gase; die bei ihnen auftretenden Verschiebungen der

[1]) Wied. Ann. **68**, 502 (1899).

[2]) Vergl. Röntgen, Wied. Ann. **45**, 91 (1892).

Reihenfolge sind nur unbedeutend im Vergleich zu denen beim Phenylthiokarbamid und Äthylazetat. Möglicherweise treten bei den letztern doch teilweise chemische Umsetzungen ein, welche etwa vorhandene einfachere Gesetzmässigkeiten verdecken.

Auch bei den Gasen ist die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung stark abhängig von der Natur des betreffenden Gases. Während sie beim Wasserstoff am kleinsten ist, wächst sie beim Sauerstoff auf nahezu den 1·5fachen Wert[1]).

Die von Euler (loc. cit. S. 367) ausgesprochene Vermutung, dass die Löslichkeitsbeeinflussung mit der Löslichkeit des betreffenden Stoffes wachse, ist unzutreffend, worauf bereits Rothmund (loc. cit. S. 411) hinwies[2]). Die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung ist beim Kohlendioxyd am kleinsten. Beim Wasserstoff und Stickoxydul ist sie nahezu gleich, obgleich das letztere dreissigmal so leicht löslich ist, wie der erstere, und am grössten scheint nach Brauns Messungen (loc. cit. S. 730) die Änderung der Löslichkeit bei dem äusserst schwerlöslichen Stickstoff zu sein, wie aus folgender Zusammenstellung der nach seinen Daten berechneten Werte von $\frac{l_0 - l}{l_0 \cdot m}$ für Stickstoff mit den entsprechenden Werten für Wasserstoff und Sauerstoff hervorgeht:

Tabelle 18.

Relative Löslichkeitserniedrigungen in *NaCl*-Lösungen.

	$m = 0{\cdot}25$	0·5	1	2	
N_2		48·9%	41·2%	32·8%	*Braun*, $t = 25°$
O_2		30·0	27·6	24·3	*Geffcken*, $t = 25°$
H_2		26·3	20·9		*Braun*, $t = 25°$
			21·5	19·6	*Steiner*, $t = 15°$

Dasselbe in $BaCl_2$-Lösungen.

N_2	47%				*Braun*, $t = 25°$
H_2	22%				

Die erwartete Ähnlichkeit zwischen Stickoxydul und Kohlendioxyd, welche beide das gleiche Molekulargewicht (44) besitzen und auch sonst in ihren physikalischen Eigenschaften (kritische Konstanten) ein-

[1]) Da sich zeigte, dass diese Unterschiede und auch die der Löslichkeitserniedrigungen bei verschiedenen Temperaturen bei den konzentriertern Lösungen mehr und mehr verschwinden (vergl. besonders die H_2SO_4- und $NaOH$-Lösungen), so wurden in der Folge die Untersuchungen auf die verdünntern Lösungen beschränkt.

[2]) Rothmund gibt dort versehentlich an, dass Phenylthiokarbamid schwerer löslich sei als Wasserstoff, Stickoxydul, Kohlendioxyd und Äthylazetat, während es doch in dieser Beziehung zwischen Sauerstoff und Stickoxydul steht, wenn man alle Löslichkeiten gleichmässig in Molen pro Liter ausdrückt.

ander sehr ähnlich sind, bestätigte sich nicht. Zwar wird die Löslichkeit beider durch HNO_3 erhöht. Im übrigen ist aber die Löslichkeitsbeeinflussung beim Stickoxydul etwa 25% grösser, als bei dem (leichter löslichen) Kohlendioxyd.

Dass dieses nicht durch die sauren Eigenschaften des Kohlendioxyds bedingt sein kann, geht aus der Kleinheit seiner Dissoziationskonstante nach den neuern Bestimmungen von Walker[1]) hervor, welcher $k = 0{\cdot}0_6 3$ fand, und auch aus den Messungen von Knox[2]) annähernd denselben Wert berechnete. Dasselbe folgt auch aus der Löslichkeitsbeeinflussung durch die starken Säuren, welche ja sonst die Löslichkeit des Kohlendioxyds verhältnismässig stärker herabdrücken müssten, als die des Stickoxyduls (Betr. der Indifferenz des letztern siehe u. S. 301[3])).

Nach alledem hat man es in diesem Gebiet deutlich mit einer mehrfachen Mannigfaltigkeit[4]) zu tun, wenn auch der Einfluss der Natur des Lösungsmittels weitaus zu überwiegen scheint und nur in geringem Masse durch den Einfluss der Natur des betreffenden Gases verdeckt wird. Jedenfalls kann man nach den oben gemachten Erfahrungen zwischen dieser und andern Eigenschaften der Lösungen nur in grossen Zügen einen Parallelismus erwarten.

2. Binnendruck und Löslichkeit.

Zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen nehmen wir mit Euler (loc. cit. S. 368) die Tatsache, dass das Volumen von Flüssigkeiten durch Auflösen eines Gases vergrössert wird[5]). Dementsprechend muss eine Erhöhung des innern Druckes in gleicher Weise, wie eine von aussen wirkende Pressung eine Verminderung der Löslichkeit der Gase hervorbringen. Da nun sowohl die Volumenvermehrung durch Auflösen gleicher Mengen Gas als auch die Löslichkeitsbeeinflussung der Gase von

[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 5 (1900).

[2]) Wied. Ann. **54**, 44 (1895).

[3]) CO und N_2, welche beide ebenfalls das gleiche Molekulargewicht besitzen und sich nach Just hinsichtlich ihrer Löslichkeit in reinem Lösungsmittel sehr ähnlich verhalten, wurden deshalb nicht zu diesen Untersuchungen herangezogen, weil sich wegen ihrer geringen Löslichkeit im Wasser die Unterschiede in der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung nur ziemlich ungenau feststellen lassen.

[4]) Aus diesem Grunde dürfte auch die Berechnung der Dissoziation des C_2H_2 durch Billitzer (Diese Zeitschr. **40**, 535. 1902) nicht ganz einwandfrei sein.

[5]) Ångström, Wied. Ann. **15**, 297 (1882); **33**, 223 (1888). — Almén, Beibl. 1900, 753. — Wenzel, Drud. Ann. **6**, 520 (1901). — Bellati und Lussana, Atti Ist. Ven. (6) **7**, 10 (1889). — Beibl. 1890, 18).

derselben Grössenordnung sind, so ist von diesem Gesichtspunkte aus bereits von vornherein ein naher Zusammenhang zwischen der Vermehrung des Binnendruckes und der Verminderung der Löslichkeit wahrscheinlich.

Nun benutzte aber Euler als annäherndes Mass für die Änderung des Binnendruckes die beim Auflösen des betreffenden Salzes in Wasser auftretende Volumenkontraktion, obwohl doch bereits Tammann in der ersten seiner grundlegenden Arbeiten über die Binnendrucke in Lösungen[1]) darauf hingewiesen hatte, dass die Kontraktion beim Auflösen jedenfalls in sehr kompliziertem Zusammenhange mit der Änderung des Binnendruckes steht, da sie sich offenbar aus mehrern Summanden zusammensetzt, die nicht einzeln für sich bestimmbar sind. Diese Ansicht begründete Tammann später noch ausführlicher[2]).

Um nun die interessanten Betrachtungen Tammanns auf die vorliegenden Fragen anzuwenden, sei das Wesentliche derselben kurz wiedergegeben, wenn sie sich auch in ihrer ursprünglichen einfachen Gestalt nicht als allgemein anwendbar erweisen sollten.

Zum Ausgangspunkt nimmt Tammann folgendes „Äquivalenzprinzip“[3]):

> „Der im Innern einer Flüssigkeit herrschende Druck ist die Summe des äussern Druckes und des Binnendruckes. Gäbe es ein Mittel, den Binnendruck einer Flüssigkeit, die sich unter bestimmten Bedingungen befindet, beliebig zu ändern, so würden Änderungen des Binnendruckes und des äussern Druckes, die untereinander gleich sind, gleiche Veränderungen in den Eigenschaften der Flüssigkeiten hervorrufen.“

Hiernach müssen wässerige Lösungen meist einen höhern Binnendruck besitzen als reines Wasser, und zwar beeinflussen Elektrolyte im allgemeinen den Binnendruck bedeutend stärker als Nichtelektrolyte, was von verschiedenen Forschern auf eine Elektrostriktion durch die Ionen zurückgeführt wurde[4]).

Von den von Tammann angedeuteten Anwendungen des Äquivalenzprinzips kommen für das folgende hauptsächlich nur zwei in Be-

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 676 (1893); **13**, 174. 543 (1894); **14**, 163 u. 433 (1896); **16**, 91. 139 u. 659 (1895); **17**, 620 u. 725 (1895); **21**, 529 u. 537 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 529 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 676 (1893).

[4]) Fanjung, Diese Zeitschr. **14**, 673 (1894). — Drude und Nernst, Diese Zeitschr. **15**, 79 (1894). — Tammann, Diese Zeitschr. **16**, 145 (1895). — Vergl. auch Heydweiller, Physik. Zeitschr. **1**, 114 (1899).

tracht, da für die übrigen die experimentellen Grundlagen zu unsicher sind.

Die Temperatur des Dichtemaximums (t_m) vom Wasser, die unter Atmosphärendruck bei $+3{\cdot}98°$ liegt, wird sowohl durch eine Erhöhung des äussern Druckes[1]), als auch durch das Auflösen von Stoffen im Wasser erniedrigt und gestattet daher eine Anwendung des Äquivalenzprinzips. Allerdings wies Lussana[2]) nach, dass man die Lösungen in dieser Hinsicht wahrscheinlich doch nicht ohne weiteres als unter höherm Druck stehendes Wasser auffassen kann, da die Wirkung vom äussern Druck auf t bei verschiedenen Lösungen nicht dieselbe ist. Es ist aber, obwohl also diese Erscheinungen komplizierter zu sein scheinen, doch interessant, namentlich die neuern sehr genauen Messungen von t_m bei Lösungen von de Coppet[3]) mit ihrem Verhalten hinsichtlich der Löslichkeitsbeeinflussung zu vergleichen. De Coppet findet, dass die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums $t_m - t'_m = D$ (wo t_m, bzw. t'_m die Temperatur des Dichtemaximums von Wasser, bzw. von der Lösung ist), annähernd linear mit der Konzentration des gelösten Stoffes wächst.

Berechnet man nun die molekulare Erniedrigung von $t_m \frac{D}{m}$, wo m die Anzahl Mole in 1000 g Wasser bezeichnet, so zeigt sich deutlich ein additives Verhalten, wie aus folgender Zusammenstellung der Werte von $\frac{D}{m}$ hervorgeht:

Tabelle 19.

	Cl	*Br*	*J*
Li	6·0°	7·0°	8·3°
NH_4	7·2	8·7	11·1
K	11·6	12·8	15·4
Rb	11·7	13·2	15·6
Na	13·2	14·5	17·0
Ca	18·1	20·5	26·3
Ba	24·0	25·6	29·3

Auch unterscheiden sich die Elektrolyte ziemlich von den Nichtelektrolyten, über deren Wirkung mehrere Messungen von de Coppets Schüler W. Müller[4]) vorliegen. Nach diesen, sowie auch nach ältern

[1]) Nach Amagat, Ann. de chimie (6) **29**, 505 (1893) beträgt diese Erniedrigung etwa 0·0235° pro 1 Atm.

[2]) Nuov. Cim. (4) **2**, 233. — Beibl. 1896, 354.

[3]) Ann. de chimie (6) **3**, 246 (1894) und **28**, 145 (1903). — Compt. rend. **125**, 533; **128**, 1559; **131**, 178; **132**, 1218; **134**, 1208 (1897—1902).

[4]) Diese Zeitschr. **43**, 109 (1903).

Messungen von de Coppet[1]) erniedrigt von den Nichtelektrolyten Zucker besonders stark $t_m\left(\frac{D}{m}\right.$ etwa $= 11—15^0$), was mit der stärkern Verminderung der Löslichkeit von Wasserstoff (Steiner) durch ihn im Einklang steht. Vergleicht man nun die Reihenfolge der Kationen in beiden Gebieten, so zeigt sich teilweise Übereinstimmung; insbesondere tritt der grosse Unterschied zwischen den einwertigen Alkali- und den zweiwertigen Erdalkalisalzen deutlich hervor. Hingegen ist die Reihenfolge der Anionen gerade umgekehrt, wie bei der Löslichkeitsbeeinflussung. Es wäre daher sehr interessant, den Einfluss des Druckes auf t_m bei den Lösungen der oben angeführten Salze näher zu untersuchen, insbesondere ob dabei ebenfalls ein additives Verhalten stattfindet, und ob die Reihenfolge der Anionen und Kationen dieselbe ist, wie oben oder sich vielleicht teilweise umkehrt.

Ziehen wir nun noch die wenigen übrigen Bestimmungen von $t_m — t_m'$ zum Vergleich heran, so scheinen nach den ältern Bestimmungen von Depretz[2]), sowie denen von Zbigniew Kozarzewsky, welche Tammann anführt[3]), auch die Sulfate, Karbonate und Alkalien t_m besonders stark zu erniedrigen, während Salzsäure und Bromwasserstoffsäure ziemlich schwach wirken. Es steht dieses also ganz im Einklang mit der Löslichkeitserniedrigung durch diese Stoffe.

Mit Rücksicht auf diese Erfahrungen wäre es sehr wünschenswert, wenn das vorhandene Material in der angedeuteten Richtung weiter vermehrt würde, da zu vermuten ist, dass auf diese Weise ein tieferer Einblick in die Natur der Lösungen gewonnen werden kann.

Gehen wir nun zu der andern Eigenschaft wässeriger Lösungen über, welche durch die Anwendung des „Äquivalenzprinzips" einen Schluss auf die Änderung des Binnendruckes gestattet. Es ist dieses nach Tammann die Änderung der Kompressibilität des Wassers durch Auflösen von Stoffen. Erfahrungsgemäss nimmt die Kompressibilität des Wassers mit steigendem äussern Druck ab[4]), und ebenso zeigen wässerige Lösungen eine geringere Kompressibilität, als reines Wasser.

Macht man nun mit Tammann die Annahme, dass die Lösungen in dieser Hinsicht einfach wie unter höherm Druck stehendes Wasser aufzufassen sind, so kann man aus der Grösse der Änderung der Kompressibilität auf die des Binnendruckes schliessen.

---

[1]) Ann. de chimie (3) **3**, 268 (1894).
[2]) Ann. de chimie **70**, 1 (1839). [3]) Diese Zeitschr. **11**, 682 (1893).
[4]) Diese Abnahme beträgt $0{\cdot}1-0{\cdot}06.10^{-7}$ pro 1 Atm.

Zunächst ist die Tatsache hervorzuheben, dass nach Guinchant[1]) Nichtelektrolyte die Kompressibilität des Wassers nur sehr wenig beeinflussen. Dagegen wirken Elektrolyte auch hier wieder im allgemeinen ziemlich stark, wie folgende Zusammenstellung der sehr zuverlässigen Messungen von Röntgen und Schneider[2]) zeigt:

Tabelle 20.

Relative scheinbare Kompressibilität bei 18°

(auf Wasser = 1 bezogen).

Konzentration = 0·7 Mol in 1000 g Wasser.

	H	NH_4	*Li*	*K*	*Na*
J		0·954	0·940	0·932	0·924
NO_3	0·981	0·954	0·934	0·930	0·922
Br	0·981	0·953	0·934	0·930	0·923
Cl	0·974	0·945	0·928	0·919	0·917
OH	1·000	0·992	0·895	0·884	0·881
SO_4	0·970	0·853	0·813	0·804*	0·803
CO_3				0·798	0·797

* Ungenau wegen grosser Extrapolation.

Die Lösungen, welche 1·5 Mole in 1000 g Wasser enthalten, ergeben dasselbe Bild.

Man erkennt auch hier sogleich das additive Verhalten der Elektrolyte, und zwar stimmt die Reihenfolge der Kationen und Anionen fast vollständig überein mit der Reihenfolge der Löslichkeitsverminderung den Gasen gegenüber (siehe oben Tabelle 16).

Nur die auf beiden Gebieten sehr dicht beieinander liegenden Jodide und Nitrate fügen sich nicht ganz in dieselbe Reihenfolge. Jedoch ist, wie bereits oben (S. 287) betont wurde, ja kein ganz vollständiger Parallelismus zu erwarten. Die Übereinstimmung beider Erscheinungen geht aber noch weiter. Nach den Messungen Schumanns[3]), welche jedoch nicht ganz einwandfrei sind (siehe die Kritik von Röntgen und Schneider Wied. Ann. **31**, 1000), erniedrigen die Chloride der Erdalkalimetalle die Kompressibilität des Wassers bedeutend stärker, als die der Alkalimetalle, und zwar in der Reihenfolge: *Ca*, *Sr*, *Ba*, also ebenfalls in Übereinstimmung mit der Verminderung der Löslichkeit durch diese Salze[4]).

[1]) Compt. rend. **132**, 469 (1901).

[2]) Wied. Ann. **29**, 165 (1886). Die Autoren geben an, dass diese Daten bis auf eine Einheit der letzten Stelle genau sind.

[3]) Wied. Ann. **31**, 14 (1887).

[4]) Nach Gordon scheint $SrCl_2$ die Löslichkeit von Stickoxydul stärker herabzudrücken als $CaCl_2$.

Spätere Messungen von Gilbaut[1]) über die Kompressibilität von Salzlösungen bestätigten und ergänzten die ältern Bestimmungen. Da die Kompressibilität sich nicht genau linear mit der Konzentration ändert, so suchte er nach einer Formel, welche diese Änderung durch eine Konstante auszudrücken gestattet. Unter bestimmten einfachen Annahmen gelangte er zu der Formel:

$$\frac{\log \mu - \log \mu_0}{a} \frac{d'}{d} = k.$$

Hierin bedeuten: μ, bzw. μ_0 die Kompressibilität der Lösung, bzw. des Wassers, bezogen auf Volumina von gleicher Molekülzahl; a die molekulare Konzentration, d. h. das Verhältnis der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes zur Gesamtzahl der Moleküle; d, bzw. d' die Dichte des Wassers, bzw. der Lösung, und k eine Konstante. Diese Formel stellt die Erscheinungen sehr befriedigend dar. Die Konstante k ist ein Mass für die Verminderung der Kompressibilität, und der Grösse von k nach ordnen sich die von Gilbaut untersuchten Salze den Bestimmungen von Röntgen und Schneider ein.

Da sich nun d und d' mit der Temperatur nicht im gleichen Verhältnis ändern, sondern d' mit steigender Temperatur mehr abnimmt als d, so muss hiernach bei höherer Temperatur die relative Änderung der Kompressibilität durch Auflösen geringer sein als bei niederer[2]). Direkt lässt sich dieser Schluss bisher nur an den von Gilbaut[3]) mitgeteilten Messungen über die Kompressibilität von *NaCl*-Lösungen bei 20 und 40° prüfen[4]). Aus diesen wurden folgende Werte der relativen Änderung der Kompressibilität berechnet:

Konzentr. des	*NaCl*		11%	Relative Änderung der Kompressibilität				bei 20°	17·7%
„	„	„	„	„	„	„	„	„ 40°	15·8
„	„	„	17%	„	„	„	„	„ 20°	28·7
„	„	„	„	„	„	„	„	„ 40°	22·3

Sollte sich diese Erscheinung allgemein bei wässerigen Lösungen finden, so wäre das ein weiterer Parallelismus zwischen der Änderung der Kompressibilität und der der Löslichkeit durch andere Stoffe, welch' letztere ja ebenfalls (siehe oben Seite 282) bei höherer Temperatur geringer ist als bei niederer. Gilbaut bestimmt auch aus der Kontraktion beim Auflösen eines Salzes im Wasser durch Extrapolation auf

[1]) Diese Zeitschr. 24, 385 (1897).

[2]) Loc. cit. S. 432 Anm.

[3]) Loc. cit. S. 427.

[4]) Schumann hat zwar bereits Messungen bei mehrern Temperaturen angestellt; dieselben sind jedoch, wie oben erwähnt, nicht ganz einwandfrei.

den Gehalt 0 die Anfangskonzentration σ und zeigt, dass diese von Salz zu Salz mit k stetig zu variieren scheint. Es besteht also zwischen beiden wahrscheinlich ein einfacher Zusammenhang. Immerhin ist aber die Extrapolation von σ sehr unsicher, da die Kurven am Anfang ziemlich gekrümmt sind, so dass auf diesen Zusammenhang nicht weiter eingegangen werden möge, umsomehr als bereits Euler ihren annähernden Zusammenhang mit der Löslichkeitsverminderung gezeigt hatte (siehe oben Seite 288).

Dagegen ist noch ein grosses Gebiet von Erscheinungen bekannt, welches einen Schluss auf die Binnendrucke in Lösungen gestattet, und welches auch mit der Kompressibilität derselben nahe zusammenhängt. Es ist dieses die Oberflächenspannung der Lösungen, welche nach van der Waals' theoretischen Überlegungen in einer nahen reziproken Beziehung zur Kompressibilität derselben steht. Experimentell wurde dieses von Röntgen und Schneider in ihrer bereits mehrfach zitierten Arbeit nachgewiesen. Sie fanden nämlich, dass innerhalb der Gruppen mit gleichem Kation, bzw. Anion der Lösung mit der kleinern Kompressibilität die grössere Oberflächenspannung zukommt (diese Regel beschränkt sich aber nur auf obige Gruppen). Ferner nimmt die Kompressibilität mit zunehmender Konzentration ab, die Kapillarität aber zu. Von den H_2SO_4-Lösungen zeigt diejenige mit dem Maximum der Oberflächenspannung ein Minimum der Kompressibilität, und diejenige, welche dieselbe Oberflächenspannung hat, wie Wasser, besitzt auch dieselbe Kompressibilität[1]).

Die soeben besprochenen Erscheinungen leiten nun über zu einer Reihe von andern interessanten Erfahrungen. So fand Lubarsch[2]), dass die Löslichkeit von NO in H_2SO_4-Lösungen bei derselben Konzentration ein Minimum aufweist, wie die von CO_2[3]), und dass dieses Minimum mit dem Minimum der Kompressibilität und dem Maximum der Oberflächenspannung zusammenfällt. Ferner liegen noch Beobachtungen von Müller[4]) und Lubarsch[5]) vor, nach denen die Löslichkeit von mehrern Gasen (H_2, O_2, CO) in Alkohol—Wassergemischen stets bei derselben Konzentration ein Minimum aufweist. Neuerdings erweiterte dann noch Skirrow[6]) in einer Arbeit: „Über die Löslich-

[1]) Vergl. auch die $NaCl$-Lösungen bei Whatmough, Diese Zeitschr. **39**, 129 (1902).

[2]) Wied. Ann. **37**, 524 (1889).

[3]) Vergl. auch Setchenow, Bull. de l'Acad. Imp. de Sc. de St. Pétersbourg **22**, 102 (1876).

[4]) Wied. Ann. **37**, 24 (1889). [5]) Loc. cit. [6]) Diese Zeitschr. **41**, 139 (1902).

keit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen", diese Untersuchungen und bestätigte wieder an einer Reihe von Beispielen die auffallende Reziprozität zwischen der Oberflächenspannung und der Löslichkeit.

Wenn die vorstehend etwas lose aneinander gereihten Einzeltatsachen auch noch bei weitem nicht dazu ausreichen, um auf ihnen eine geschlossene Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung aufzubauen, so sind doch genug Zusammenhänge zwischen den einzelnen Gebieten erkennbar, welche dieses Ziel als nicht in allzuweite Ferne gerückt erscheinen lassen. Vielleicht ist sogar das Studium der Löslichkeitsbeeinflussung dazu berufen, Licht über die bisher noch sehr wenig durchschauten Erscheinungen der Löslichkeit überhaupt zu verbreiten. Denn während man ja beim Übergang von einem reinen Lösungsmittel zu einem andern einen vollständig neuen Komplex von Eigenschaften an die Stelle des alten setzt, kann man bei der Untersuchung von Gemischen die Eigenschaften des Lösungsmittels stetig variieren und den Gang dieser Veränderungen mit denen der Löslichkeit vergleichen.

VI. Anhang.

1. Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch andere Elektrolyte.

Wie bereits oben (Seite 257) erwähnt ist, wurde das Problem der Löslichkeitsbeeinflussung besonders eifrig bearbeitet seit der Begründung der neuern Theorie der Lösungen. Der Einfluss dieser Theorie zeigte sich zunächst darin, dass das Problem durch sie eine engere Abgrenzung erfuhr. Man lernte nämlich die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten untereinander von den andern Erscheinungen auf diesem Gebiete scheiden.

Nach dem Vorgang von van't Hoff[1]) und Nernst[2]) gelang es Noyes[3]) durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die betreffenden elektrolytischen Gleichgewichte diese Erscheinungen wenigstens für sehr verdünnte Lösungen befriedigend zu erklären. Indessen schienen doch bereits in mässig konzentrierten Lösungen erheblichere Abweichungen von der Theorie einzutreten, und es entspann sich in

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 482 (1889).
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 372 (1889).
[3]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890); **9**, 603 (1892); **12**, 162 (1893); **13**, 412 (1894); **16**, 125 (1895); **27**, 267 (1898).

der Folge eine lebhafte Diskussion über die Frage, in welcher Richtung die Ursache dieser Abweichung zu suchen sei[1]).

So zeigte Arrhenius[2]) an dem bereits von Noyes untersuchten Fall der Löslichkeit von *TlCl* in *KCl*-Lösungen, dass bei einem Zusatz von 0·8 Mol *KCl* per Liter weniger *TlCl* in Lösung geht, als der nach der van't Hoffschen Formel berechnete undissoziierte Anteil von *TlCl* beträgt, wenn gar kein *KCl* in der Lösung ist. Dasselbe konnte Arrhenius auch an den Silbersalzen von Fettsäuren bei dem Zusatz der betreffenden *Na*-Salze nachweisen. Ebenso fand Enklaar[3]), welcher die Löslichkeit von *NaCl* bei Zusatz von *HCl* untersuchte, dass bei grösserer Konzentration von *HCl* (bis 3·3-norm.) sich stets weniger *NaCl* löst, als nach der von Nernst entwickelten Formel für die Löslichkeitsbeeinflussung berechnet wird. Alle diese Beobachtungen waren aber noch dem Einwande ausgesetzt, dass die Abweichungen nur auf einer unzulässigen Berechnung der Dissoziation beruhen könnten. Nun stellte jedoch Cameron[4]) fest, dass die Löslichkeit von $CaSO_4$ und $CaCO_3$ in *NaCl*- und $MgCl_2$-Lösungen, sowie die vom $MgCO_3$ in *NaCl*-Lösungen bei wachsender Konzentration des Zusatzes durch ein Maximum geht[5]), während doch nach der Theorie infolge der wechselseitigen Umsetzungen der Salze nur eine Vermehrung der Löslichkeit oder höchstens eine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert vorauszusehen ist. Man hatte es also hier offenbar mit einer Übereinanderlagerung mehrerer Wirkungen zu tun, und es erschien interessant, zu untersuchen, ob in analogen Fällen bei binären Salzen, bei denen die Dissoziation und folglich auch der Umsatz als nahezu gleich angesehen werden konnte, die beobachtete Differenz des Umsatzes und der „aussalzenden" Wirkung bei den verschiedenen Ionen auch derartige Unterschiede erkennen lassen würde, wie bei der reinen „aussalzenden" Wirkung gelösten Gasen und Nichtelektrolyten gegenüber.

Die folgenden Löslichkeitsbestimmungen wurden in der gewöhnlichen Weise[6]) ausgeführt. Die Flaschen mit der Lösung und dem betreffenden

[1]) Siehe besonders Goodwin, Diese Zeitschr. **13**, 577 (1894). — Arrhenius, Diese Zeitschr. **11**, 391 (1893); **31**, 197 (1899). — Jahn, Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900); **35**, 1 (1900); **37**, 490 (1901); **38**, 125 (1901). — Nernst, Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901). — Planck, Diese Zeitschr. **41**, 212 (1902). — v. Steinwehr, Zeitschrift f. Elektrochemie **7**, 685 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **31**, 222 (1899). [3]) Rec. trav. chim. **20**, 183 (1901).

[4]) Journ. of Phys. Chem. **5**, 556; **6**, 50; **7**, 578 (1901—1903).

[5]) Etwas ähnliches wurde vom Verf. bei bisher unveröffentlichten Untersuchungen über die Löslichkeit von Li_2CO_3 in Alkalisalzlösungen beobachtet.

[6]) Siehe Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 279.

Salz als Bodenkörper rotierten in einem Thermostaten von 25°. Zur Probenahme wurde die Lösung aus den im Thermostaten stehenden Flaschen durch einen Wattepfropf in eine mit Wassermantel (25°) versehene Pipette aufgesogen.

Hinsichtlich der Bestimmung des $TlCl$ ist auf die Arbeit von Noyes[1]) zu verweisen. Die Bestimmung des $KBrO_3$ geschah jodometrisch. Da hierbei das bei einigen Versuchen in der Lösung vorhandene NO_3'-Ion selbst langsam oxydierend auf das J'-Ion einwirkt[2]), so wurde immer zunächst eine vorläufige Bestimmung ausgeführt und dann bei der nächsten Titration möglichst schnell zu Ende titriert. Durch einige Vorversuche, bei denen dieselbe Lösung einmal ohne und das andere Mal mit Zusatz von Nitrat titriert wurde, überzeugte man sich von der Zulässigkeit dieses Verfahrens. Die unten mitgeteilten Versuchsergebnisse sind stets das Mittel aus mehrern übereinstimmenden Versuchen.

Tabelle 21.

Löslichkeit von $TlCl$ in Molen pro Liter.

(Siehe Fig. 18.)

m	NH_4NO_3	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$	$KClO_3$	$NaClO_3$
0	0·01606					
0·5	0·02587	0·02566	0·02564	0·02542	0·02370	0·02320
1	0·03121	0·03077	0·03054	0·03035		0·02687
2	0·03966	0·03904	0·03851	0·03785		0·03060
3			0·04544	0·04438		0·03303
4			0·05128			0·03850

Tabelle 22.

Löslichkeit von $KBrO_3$ in Molen pro Liter.

(Siehe Fig. 19.)

m	$NaNO_3$	$NaCl$
0	0·4715	
0·5	0·5745	0·5220
1	0·6497	0·5616
2	0·7680	0·6042
3	0·9026	0·6244
4	1·031	0·6400

Ein Vergleich dieser Bestimmungen mit der oben (Tabelle 16) gegebenen Zusammenstellung der Reihenfolge der Löslichkeitsbeeinflussung lässt erkennen, dass hier dieselben Unterschiede zwischen Nitraten und Chloraten, bzw. Nitrat und Chlorid auftreten wie dort, so dass nach

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890).

[2]) Vergl. Eckstädt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 51 (1902).

diesen mehr orientierenden Versuchen die Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung wahrscheinlich hauptsächlich auf eine rein „aussalzende" Wirkung zurückzuführen sind.

Löslichkeit von *TlCl* in Alkalisalzlösungen.

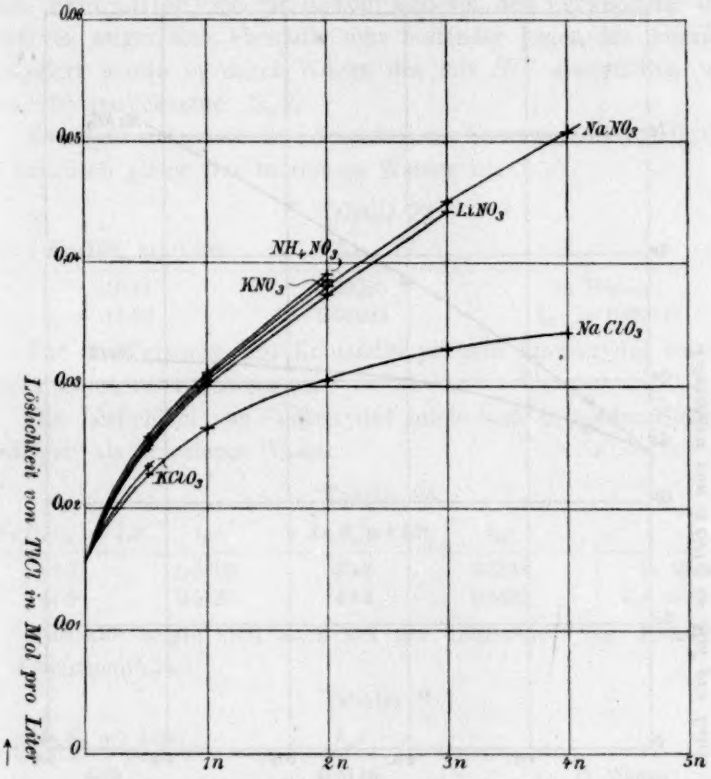


Fig. 18 (siehe Tabelle 21).

2. Einige Beobachtungen über Gasabsorption in kolloidalen Lösungen.

Bekanntlich zeigen kolloidale Lösungen gegenüber reinem Wasser nur äusserst geringe Unterschiede des Dampfdruckes und vieler anderer Eigenschaften. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie sie sich hinsichtlich der Gasabsorption verhalten würden, umsomehr, als gerade diese Eigenschaft im tierischen und pflanzlichen Organismus eine grosse Rolle zu spielen scheint. Da nun Kolloide nach ihrem ganzen Verhalten als zweiphasige Gebilde von grosser Oberflächenentwicklung aufzufassen sind (vergl. Bredig, Anorganische Fermente), so

erschien es nicht ausgeschlossen, dass bei der Gasabsorption infolge der Adsorption an der Grenze der beiden Phasen unter Umständen eine scheinbare Erhöhung der Löslichkeit von Gasen eintreten könnte.

Löslichkeit von $KBrO_3$ in Lösungen von $NaCl$ und $NaNO_3$ bei 25°.

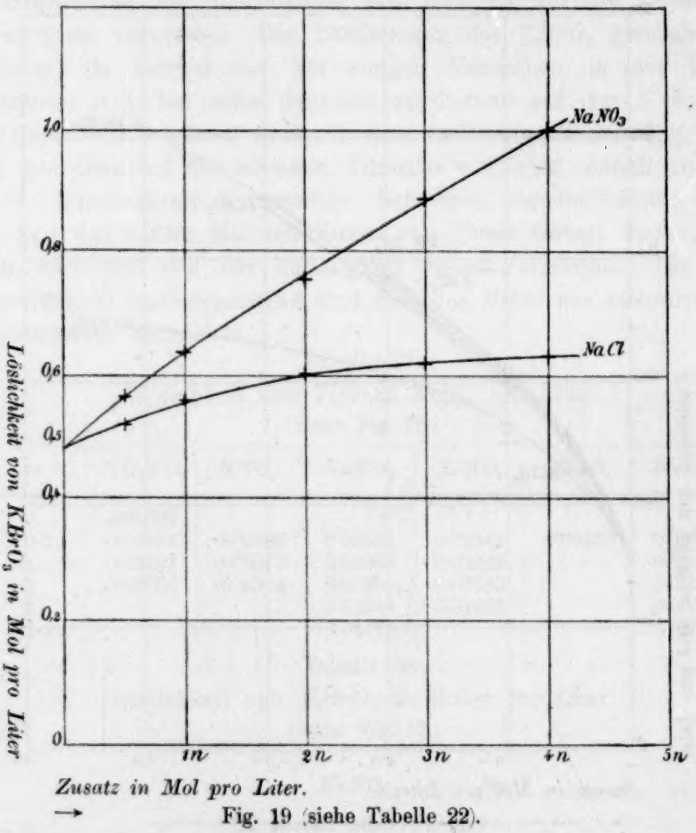


Fig. 19 (siehe Tabelle 22).

Das Ferrihydroxydsol für diese Untersuchungen wurde nach Grahams Angaben[1]) dargestellt. Nachdem es vierzehn Tage lang mit Leitungswasser und hierauf noch acht Tage lang mit destilliertem Wasser dialysiert war, gab eine ausgefällte Probe mit $AgNO_3$ nur noch eine sehr geringe Opaleszenz; zum Gebrauch wurde es dann auf dem Wasserbade eingeengt. Das Sol zeigte sich denn auch im Gegensatz zu Grahams Behauptung (loc. cit. S. 46) sehr beständig gegen das Auskochen, welches nicht die geringste sichtbare Flockung bewirkte, obwohl das Sol teilweise

[1]) Lieb. Ann. **121**, 45 (1862); siehe auch Freundlich, Diese Zeitschr. **44**, 149 (1903).

in derselben Konzentration zur Anwendung kam, wie das konzentrierteste Sol Grahams. Die Gehaltsbestimmung geschah durch Ausfällen einer Probe mit $(NH_4)_2SO_4$ und Wägen des geglühten Niederschlages.

Das Arsentrisulfidsol wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt (siehe Freundlich, loc. cit. S. 153) und vor der Verwendung stets filtriert; es zeigte sich ebenfalls sehr beständig gegen das Auskochen[1]). Analysiert wurde es durch Wägen des mit HCl ausgefällten und bei etwa 80° getrockneten As_2S_3.

Es zeigte sich, dass die Löslichkeit von Sauerstoff in Ferrihydroxydsol praktisch gleich der in reinem Wasser ist:

Tabelle 23.

g $Fe(OH)_3$ pro Liter	$l_{25°}$	
18·11	0·03085	in Wasser:
18·30	0·03083	$l_{25°} = 0·03080$

Für die Versuche mit Kohlendioxyd und Stickoxydul wurden die Sole konzentrierter genommen.

Die Löslichkeit von Stickoxydul zeigte sich in beiden Solen etwas niedriger, als in reinem Wasser:

Tabelle 24.

g $Fe(OH)_3$ pr. Lit.	$l_{25°}$	g As_2S_3 pro Lit.	$l_{25°}$	
47·7	0·5799	39·6	0·5819	in Wasser:
47·9	0·5787	42·4	0·5833	$l_{25°} = 0·5942$

Dasselbe zeigte sich auch bei der Löslichkeit von Kohlendioxyd in Arsentrisulfidsol:

Tabelle 25.

g As_2S_3 pro Liter	$l_{25°}$	
40·5	0·8116	in Wasser:
40·2	0·8119	$l_{25°} = 0·8255$

Aus der Dichte der kolloidalen Lösungen wurde berechnet, dass die Lösefähigkeit des in denselben enthaltenen Wassers praktisch nicht verändert war.

Dagegen trat bei der Lösung von Kohlendioxyd in Ferrihydroxydsol eine eigenartige Erscheinung auf. In derselben Zeit, wie bei den andern

[1]) Die Beständigkeit der Sole zeigte sich auch beim Schütteln derselben im Absorptionsgefäss. Das Gas liess sich nämlich nach den Versuchen leicht wieder austreiben, ohne dass eine Flockung auftrat. Es ist dieses ein neuer Beweis (vgl. Bredig, loc. cit. S. 14) für die Unhaltbarkeit der Ansicht von Stark (Wied. Ann. 68, 117. 1899), nach welcher das an den suspendierten Teilchen abgeschiedene Gas (Luft) die Koagulation bewirken soll.

Versuchen (ca. 15—20 Minuten), wurden von dem Sol (Gehalt 47·6 g $Fe(OH)_3$ pro Liter) bereits etwa 10% Gas mehr absorbiert, als von reinem Wasser. Die Absorption ging dann aber noch immer, langsamer werdend, weiter und ergab nach ca. 26 Stunden, als die Absorption nahezu ihr Ende erreicht zu haben schien, $l = 0{\cdot}928$[1]), d. h. ca. 12% höher, als in reinem Wasser.

Die bei zwei derartigen Versuchen erhaltenen, mit Kohlendioxyd gesättigten Mengen von Ferrihydroxydsol wurden nun etwa eine halbe Stunde lang im Vakuum ausgekocht und dann, wie gewöhnlich, zu einem neuen Versuch verwandt. Dieser ergab (Gehalt 48·1 g $Fe(OH)_3$ pro Liter) nach zwanzig Stunden (das Ende wurde nicht abgewartet) die (scheinbare) Löslichkeit $L = 0{\cdot}914$[1]). Das Kohlendioxyd ist also durch das Kochen nahezu vollständig wieder ausgetrieben worden. Diese Erscheinungen stehen vielleicht im Zusammenhang mit einigen bei der Bierbrauerei gemachten Erfahrungen[2]). Darnach scheinen die im Bier enthaltenen Kolloidstoffe Kohlendioxyd bei höherm Druck zu binden (adsorbieren), um es bei Verminderung des Druckes wieder abzugeben.

Da nun Stickoxydul, welches sich hinsichtlich der gewöhnlichen Adsorption ähnlich wie Kohlendioxyd verhält (siehe Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch. I. S. 1084), in dem Verhalten gegen Ferrihydroxyd- und Arsentrisulfidsol keinen Unterschied zeigt, so ist das abnorme Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber dem Ferrihydroxydsol und den Kolloiden im Bier wohl auf seine sauren Eigenschaften zurückzuführen (dass Stickoxydul keine saure Eigenschaft besitzt, wird weiter unten gezeigt werden), denn sowohl das Ferrihydroxyd, als auch die kolloidalen Eiweissstoffe im Bier sind schwach basisch. Ob aber diese Bindung des Kohlendioxyds auf eine chemische Umsetzung oder eine Adsorption (d. h. eine reine Oberflächenwirkung) zurückzuführen ist, dürfte nach den wenigen vorliegenden Beobachtungen noch nicht zu entscheiden sein. Vielleicht ist von einer genauern Prüfung des Henryschen Gesetzes in diesem Falle eine weitere Aufklärung zu hoffen, da sich ja eine chemische Bindung des Kohlendioxyds in einer Abweichung von denselben geltend machen müsste, während für eine Adsorption wahrscheinlich eine dem Henryschen Gesetz analoge Beziehung gelten müsste.

---

[1]) Das Henrysche Gesetz gilt wohl hier jedenfalls nicht, l ist aber trotzdem darnach berechnet worden, da es sich hier ja nur um eine erste Orientierung handelt.

[2]) Mitteilung von Herrn F. Emslander in Eichstätt.

3. Über das Stickoxydul als Anhydrid der untersalpetrigen Säure.

Die oben mitgeteilten Bestimmungen der Löslichkeit des Stickoxyduls in Salzlösungen und in Kalilauge geben einen weitern Beitrag zur Auffassung desselben als Anhydrid der untersalpetrigen Säure. Diese Beobachtungen schliessen sich nämlich aufs engste an die beim Wasserstoff und Sauerstoff gemachten Erfahrungen an und scheinen für die vollständige Indifferenz des Stickoxyduls zu sprechen[1]).

Um nun ein noch empfindlicheres Kriterium hierfür zu haben, wurde die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Stickoxydul untersucht. Es geschah dieses mit dem verbesserten Apparat von Herrn Dr. Böttger[2]), dem ich für die Unterstützung bei diesen Versuchen zu besonderm Dank verpflichtet bin. Zunächst wurde die Leitfähigkeit mehrerer Proben desselben Wasservorrats bestimmt. Ergab diese einen ziemlich konstanten Wert, so wurde durch eine etwa 25 cm lange Schicht Natronkalk und eine gleichlange von Watte, Luft, bzw. Stickoxydul, welches ebenso wie bei den andern Versuchen gereinigt war, mit Hilfe eines Platinrohres durch die letzte im Leitfähigkeitsgefäss befindliche Probe des Wassers geleitet.

Die so erhaltenen Resultate sind folgende:

1.	Füllung mit Wasser; spezifische Leitfähigkeit	$1{\cdot}495.10^{-6}\ \frac{1}{\Omega}$		
2.	„ „ „ „ „	1·474	„	„
3.	„ „ „ „ „	1·442	„	„
	Dieselbe nach 5 Minuten langem Durchlaufen CO_2-freie Luft	1·174	„	„ $\Delta = -0{\cdot}268$
4.	Füllung mit Wasser; spezifische Leitfähigkeit	1·429	„	„
	Dieselbe nach 5 Minuten langem Durchleiten von N_2O	1·153	„	„ $\Delta = -0{\cdot}276$
5.	Füllung mit Wasser:	1·417	„	„
	Dieselbe nach 10 Minuten langem Durchleiten von N_2O	1·216	„	„ $\Delta = -0{\cdot}201$

Eine zweite Versuchsreihe hatte ein ganz analoges Ergebnis; auch nahm die Leitfähigkeit bei längerm Stehen noch etwas ab. Es wurde also durch das Hindurchleiten von Stickoxydul die Leitfähigkeit des Wassers wahrscheinlich infolge des Herausschaffens gelöster Kohlensäure in demselben Masse verringert, wie durch das Hindurchleiten

[1]) Stickoxydul verbindet sich auch bei höherm Druck, bzw. höherer Temperatur nicht mit *KOH* zu Hyponitrit; siehe Hantzsch und Kaufmann, Lieb. Ann. **292**, 320 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **46**, 528 (1903). Es kam Leitfähigkeitsgefäss *C* zur Anwendung.

CO_2-freier Luft. Bei der Empfindlichkeit dieser Methode[1]) ist daraus in der Tat auf die vollständige Indifferenz des Stickoxyduls zu schliessen.

VII. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit von H_2 bei 25° und die von O_2, N_2O und CO_2 bei 25 und 15° in wässerigen Lösungen, besonders in solchen von Säuren und Basen gemessen und mit andern kritisch ausgewählten Daten zusammengestellt.

2. In allen untersuchten Fällen zeigte sich die relative Erniedrigung der Löslichkeit bei tieferer Temperatur grösser, als bei höherer.

3. Die Grösse der relativen Löslichkeitserniedrigung ist sehr abhängig von der Natur des Gases, wenn auch ihre Reihenfolge bei allen Gasen nahezu dieselbe ist; insbesondere ist sie auch bei den sonst sehr ähnlichen Gasen CO_2 und N_2O verschieden.

4. Die Änderung der Löslichkeit durch die Elektrolyte hängt wahrscheinlich mit der bei ihrer Auflösung in Wasser auftretenden Änderung des Binnendruckes zusammen.

5. Die bei der Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch andere Elektrolyte auftretenden Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze sind wahrscheinlich hauptsächlich auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

6. Kolloide beeinflussen die Lösefähigkeit des Wassers nahezu gar nicht.

7. N_2O ist in wässeriger Lösung praktisch vollständig indifferent.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Böttger für das fördernde Interesse, welches sie meiner Arbeit bewiesen haben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich auch meinen Freunden Herrn Dr. Fredenhagen und Herrn Dr. Freundlich für die mannigfache von ihnen empfangene Anregung.

---

[1]) Betreffs der Stärke der untersalpetrigen Säure siehe Hantzsch und Kaufmann, loc. cit.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.
März 1904.

Über Löslichkeitserniedrigung[1]).

Von

Hans Euler.

1. Parallelität der aussalzenden Wirkung elektrolytischer Lösungen.

Die Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes, welches besagt, dass von einem Gasgemisch sich jedes Gas seinem Partialdruck entsprechend auflöst, wird bekanntlich auf Grund der vant't Hoffschen Gesetze darauf zurückgeführt, dass jedes der gelösten Gase einen solchen osmotischen Druck ausübt, als ob es allein gelöst wäre. Dieses für viele Gase gültige Gesetz der unabhängigen Partialdrucke ist im allgemeinen für alle Stoffe zu erwarten, welche sich gleichzeitig in verdünnter Lösung befinden.

Nun findet man erhebliche Abweichungen von diesem Gesetz, besonders wenn man, wie dies oft geschieht, die Konzentration dem osmotischen Druck proportional setzt. Indessen reichen diese Abweichungen nicht aus, um die starken Löslichkeitserniedrigungen zu erklären, welche schon in mässiger Verdünnung auftreten, sobald ein starker Elektrolyt sich in der Lösung befindet.

Eine Voraussetzung bezüglich der allgemeinen Gültigkeit des Gesetzes der unabhängigen Löslichkeiten ist noch — abgesehen von der Unabhängigkeit der Partialdrucke —, dass die beiden gelösten Körper ihren Molekularzustand nicht gegenseitig beeinflussen. Ist anderseits für eine Lösung, beispielsweise von Kaliumsulfat und Phenol[2]), nachgewiesen, dass der gemeinsame osmotische Druck der Summe der einzelnen osmotischen Drucke entspricht, so ist wohl der Schluss berechtigt, dass die beiden Stoffe gegenseitig diejenigen Faktoren ändern, welche in einer gesättigten Lösung den osmotischen Drucken das Gleichgewicht halten, und welche, rein formal, als Lösungsdruck zusammengefasst werden können.

Dieser Schluss ist geeignet, über den Vorgang der Auflösung weitere Anhaltspunkte zu schaffen.

---

[1]) Aus Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **1**, 143 (1904).

[2]) Y. Osaka, Diese Zeitschr. **41**, 560 (1902).

Vor einigen Jahren habe ich Versuche über die Löslichkeit von Äthylazetat in wässerigen Salzlösungen angestellt[1]) und meine Resultate mit den von Steiner[2]) für Wasserstoff und besonders den von W. A. Roth[3]) für Stickoxydul erhaltenen in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben sind die Werte für $\frac{l_w - l_s}{m l_w}$, also für die prozentischen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen angegeben.

Tabelle 1.

	Wasserstoff 15°	Stickoxydul 15°	Äthylazetat 28°
$LiCl$	0·164	0·214	—
KNO_3	0·191	—	0·121
KCl	0·202	0·223	0·30
$^1/_2CaCl_2$	0·207	0·235	—
$NaCl$	0·215	0·239	0·339
$^1/_2MgSO_4$	0·229	0·293	0·388
$^1/_2ZnSO_4$	0·232	—	0·394
$^1/_2NaSO_4$	0·272	0·298	0·435

Auf Grund dieser Zusammenstellung, welche deutlich die Parallelität der drei Zahlenreihen erkennen lässt, habe ich den Schluss gezogen, dass die äquivalente Löslichkeitserniedrigung eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen ist, bei welcher sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht. Diese Erkenntnis ist insofern von Bedeutung, als wir durch dieselbe dazu geführt werden, zu fragen, von welchen Eigenschaften der Komponenten diese Erniedrigung abhängt.

Diese eben erwähnte Gesetzmässigkeit ist bald darauf vielfach bestätigt worden. Es sind hier in erster Linie die Arbeiten von Rothmund[4]), sowie Rothmund und Wilsmore[5]) zu nennen, ferner diejenigen von Braun[6]), Biltz[7]), McLauchlan[8]) u. a. In den meisten dieser Arbeiten sind für die verschiedenen Nichtelektrolyte in der gleichen Art wie oben die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen berechnet worden. Soweit dies noch nicht geschehen war, habe ich diese Berechnung ausgeführt.

Selbst habe ich noch die Löslichkeitserniedrigung an zwei Flüssigkeiten gemessen, und zwar — aus unten angegebenen Gründen — an Äthyläther und Anilin.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899).
[2]) Wied. Ann. **52**, 275 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897).
[4]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).
[5]) Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902).
[6]) Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900).
[7]) Diese Zeitschr. **43**, 41 (1903).
[8]) Diese Zeitschr. **44**, 600 (1903).

Löslichkeit des Äthyläthers und Anilins in Wasser und wässerigen Salzlösungen.

Der Äthyläther wurde als Versuchsobjekt gewählt, in der Hoffnung, an demselben die aussalzende Wirkung von Mineralsäuren, starken Basen und Salzen studieren zu können. Auch waren die Messungen, deren Genauigkeit erforderlichenfalls noch erheblich gesteigert werden könnte, nach der gleich anzugebenden Methode leicht auszuführen. Der einzige Nachteil besteht in dem grossen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. Durch die Anwendung kontrollierter Thermometer und durch energische Rührung im Thermostaten sind aber Fehler vermieden worden.

Die Messungen wurden folgendermassen angestellt: In runden Kölbchen ragte die 50 ccm betragende Füllung bis in den untern Teil des Halses, welcher aus einer Glasröhre von etwa 0·7 cm innerm, genau bekanntem Diameter bestand. In dieser wurde ein gewisses Volumen wasserfreien Äthers durch die oben stark verengte Mündung über die Salzlösung pipettiert; unmittelbar hierauf wurde in der Verengung zugeschmolzen und die Höhe der Ätherschicht gemessen. Auf diese Weise wurde das einpipettierte Volumen Äther genau bestimmt. Nach mehrstündigem Schütteln und darauffolgendem Stehen im Thermostaten wurde im Hals des Kölbchens die Höhe der nicht aufgelösten Ätherschicht abgelesen. Betrug dieselbe mehr als 3 mm, so wurde auf Grund des vorher angenähert erhaltenen Löslichkeitswertes ein weiteres Kölbchen mit Salzlösung und Äther beschickt. In dieser Weise wurde durch zwei weitere Versuche ein Mittelwert der gesuchten Löslichkeit erhalten, welcher auf etwa 1—2 % genau ist.

Über die Löslichkeit von Äther in Wasser liegen bereits verschiedene Messungen vor. Die von mir gefundene Löslichkeit, 7·8 g Äther in 100 ccm Wasser bei 18°, liegt in der Mitte zwischen dem Befund von Tolloczko[1]) (7·70) und demjenigen von J. Schunke[2]) (7·9). Auffallend ist es, in Anbetracht der von Tolloczko mitgeteilten Tatsachen, dass sowohl Schunke als ich einen höhern Löslichkeitswert erhielten.

Die folgende Tabelle enthält in der Spalte

1: das Lösungsmittel;

2: die Anzahl g Äthyläther, welche von 100 ccm des Lösungsmittels gelöst werden, l_s;

3: den Quotienten $\frac{1}{c}\,\frac{7{\cdot}8 - l_s}{7{\cdot}8}$ (wo c die Konzentration des Elektrolyten bedeutet[3])).

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 406 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **14**, 331 (1894).

[3]) Diese für 1-norm. Lösungen gültigen Werte habe ich in die Tabelle eingeführt; auch die übrigen Angaben der Tabelle beziehen sich auf 1-n. Salzlösungen.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7{\cdot}8-l_s}{7{\cdot}8}$
1-norm. KJ	—	—
1- „ KNO_3	5·4	0·31
1- „ $LiCl$	5·2	0·34
1- „ KCl	4·7	0·40
1- „ $NaCl$	4·5	0·42
1- „ $^1/_2Na_2SO_4$	3·7	0·53
1- „ $^1/_2Na_2CO_3$		
1- „ $NaOH$		
$^1/_2$-norm. Mannit	6·7	0·28

Auch in Lösungen von Schwefelsäure wurde die Löslichkeit des Äthyläthers bestimmt, um die aussalzende Wirkung dieser Säure kennen zu lernen. Es zeigten sich aber Anomalien, durch chemische Wechselwirkung zwischen Äther und Schwefelsäure hervorgerufen, wie bereits für die Kombination Äther—Salzsäure bekannt ist. Infolgedessen besteht auch nicht annähernde Konstanz des Ausdrucks $\frac{1}{c}\frac{7{\cdot}8-l_s}{7{\cdot}8}$ bei wechselnder Konzentration der Schwefelsäure[1]), wie folgende Tabelle erweist.

Tabelle 3.

Lösungsmittel	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7{\cdot}8-l_s}{7{\cdot}8}$
1-norm. $^1/_2H_2SO_4$	6·6	0·155
2·5-norm. H_2SO_4	5·65	0·112
5-norm. $^1/_2H_2SO_4$	4·55	0·084

In ähnlicher Weise wie die Löslichkeitsbestimmungen des Äthers sind solche mit Anilin ausgeführt.

Die Methode war die oben angegebene, nur wurde die angewandte Anilinmenge sowohl durch Einpipettieren, als der Kontrolle halber im Hals des Kölbchens gemessen.

Die Löslichkeit des Anilins in Wasser ist früher von W. Alexejeff[2]) untersucht worden, dessen Wert (3·13 g Anilin auf 100 g Wasser) stark von meinem Resultat abweicht.

Später hat W. Herz[3]) mit einer Methode, die im wesentlichen mit der obigen zusammenfällt, gefunden, dass sich bei 22° 3·54 g Anilin in 100 g Wasser lösen. Dies entspricht etwa 3·50 g Anilin in der gleichen Menge Wasser bei 18° und stimmt mit meinem Befund, 3·61 g Anilin auf 100 g Wasser, erheblich besser überein als der Wert Alexejeffs.

[1]) Vergl. hierzu auch McLauchlans Resultate mit H_2S (loc. cit.).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 709. [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2670 (1899).

Die folgende Tabelle enthält in der Spalte

1: das Lösungsmittel;

2: die Anzahl g Anilin, welche von 100 ccm des Lösungsmittels gelöst werden, l_s;

3: die Anzahl g Anilin, welche pro 100 g Wasser dieser Lösung gelöst werden, L_s;

4: den Quotienten $\frac{1}{c}\,\frac{3{\cdot}61 - l_s}{3{\cdot}61}$ (wo c die Konzentration des Elektrolyten bedeutet);

5: den Wert $\frac{1}{c}\log\frac{3{\cdot}61}{l_s}$.

Tabelle 4.

Lösungsmittel	l_s	L_s	$\frac{1}{c}\,\frac{3{\cdot}61 - l_s}{3{\cdot}61}$	$\frac{1}{c}\log\frac{3{\cdot}61}{l_s}$
1 -norm. *KCl*	2·68	2·76	0·26	0·13
0·5- „ *KCl*	3·15			
1 - „ *NaCl*	2·55	2·60	0·29	0·15
1 - „ *NaOH*	1·90	1·90	0·47	0·28
1 - „ *LiCl*	2·8		0·23	
1 - „ $\frac{CaCl_2}{2}$	3·00		0·17	0·12

In der Tabelle 6 sind die obigen Löslichkeiten mit denen der früher untersuchten Stoffe zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung des Äthers die grösste von den bisher ermittelten ist. Hierauf wird später noch zurückzukommen sein.

Was den Einfluss der Konzentration des Salzes betrifft, bzw. die Konstanz des Ausdruckes $\frac{1}{c}\,\frac{7{\cdot}8 - l_s}{7{\cdot}8}$, so ergaben sich auch beim Äthyläther und Anilin die gleichen Verhältnisse wie beim Äthylazetat; es steigt nämlich auch hier der Wert $\frac{1}{c}\,\frac{7{\cdot}8 - l_s}{7{\cdot}8}$ mit steigender Verdünnung. Dies geht u. a. aus folgenden, auf Äthyläther bezüglichen Versuchen hervor.

Tabelle 5.

Salzlösung	l_s	$\frac{1}{c}\,\frac{7{\cdot}8 - l_s}{7{\cdot}8}$
1 -norm. *NaCl*	4·5	0·42
0·5 - „ *NaCl*	5·9	0·49
0·25- „ *NaCl*	6·7	0·56
1-norm. $^1/_2Na_2SO_4$	3·7	0·53
$^1/_2$- „ $^1/_2Na_2SO_4$	5·4	0·62

W. Ostwald hat bei der Besprechung meiner Untersuchung über die Löslichkeit von Äthylazetat in Salzlösung[1]) die Vermutung ausgesprochen, dass der eben erwähnte Einfluss der Verdünnung auf die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung die Folge einer Störung sei und eventuell von der wechselnden Löslichkeit des Wassers im Ester herrühre. Später wird auf diese Konzentrationsfunktion noch einzugehen sein. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass auch die relative Löslichkeitserniedrigung der Gase, wo also die erwähnten Störungen nicht möglich sind, mit steigender Verdünnung steigt. Dies zeigen die folgenden Berechnungen, welche mit den sehr exakten Zahlen von W. Roth angestellt sind.

Tabelle 6.

NaCl-Lösung 25°	α' Stickoxydul	$\frac{1}{c}\frac{0{\cdot}5752-\alpha'}{0{\cdot}5752}$
1·00	0·4424	0·230
0·66	0·4775	0·255
0·31	0·5190	0·316

Der Einfluss der Konzentration dürfte für Äther sogar quantitativ der gleiche sein wie für Gase, und die an letztern geprüfte empirische Formel von Jahn[2]):

$$\frac{l_w - l_s}{c^{2/3}} = K$$

lässt sich auch auf Flüssigkeiten anwenden.

Zu einer Berechnung des Exponenten von c in dieser Formel reicht die Genauigkeit meiner Versuche an Äthylazetat und Äther nicht aus; dieselben sollen in dieser Hinsicht noch vervollständigt werden.

Es muss sogar im hohen Grade als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass auch die festen Körper keine Ausnahme machen, wenn chemische Wechselwirkung vollkommen ausgeschlossen ist. Eine solche Wechselwirkung zwischen Phenylthiokarbamid und Alkalisalzen kann aber wohl als festgestellt angesehen werden[3]).

Da die aussalzende Wirkung von Nichtelektrolyten, also wohl auch des nicht ionisierten Teiles eines Salzes sehr erheblich schwächer ist als diejenige der Ionen, so ist es vielleicht rationeller, die Konzentration der Ionen statt der Gesamtkonzentration in die Jahnsche Formel einzuführen. Eine befriedigende Konstanz der K-Werte erhält man dann, wenn mit der Potenz 0·70—0·75 statt nach mit 0·66 gerechnet wird.

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[1], 2.

[2]) Siehe Gordon, Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895).

[3]) Rosenheim und Loewenstamm, Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 62 (1903).

Die Ionen wirken also hier mit der gleichen Potenz, mit welcher dieselben in das Verdünnungsgesetz eingehen. Die demgemäss modifizierte Formel:

$$\frac{l_w - l_s}{c_j^{0.75} \cdot l_w} = K$$

lässt sich an den Zahlen von W. A. Roth gut bestätigen.

Das jetzt vorliegende reichere Versuchsmaterial erlaubt nun, zunächst die Reihenfolge der Salze sicherer und vollständiger zu bestimmen, als dies früher möglich war, und es kann ferner ein erster Versuch gemacht werden, dieser Reihenfolge einen zahlenmässigen Ausdruck zu geben.

Zu diesem Zweck können natürlich nur solche Resultate verwendet werden, bei welchen die chemischen Wechselwirkungen zwischen Salz und Nichtelektrolyt und Störungen nur von geringem Einfluss sind. Wie ich in Rücksicht hierauf das vorhandene Material abgeteilt habe, ist aus der Tabelle 6 ersichtlich. Die Zahlen der ersten neun Vertikalreihen sind in der zehnten Vertikalreihe zusammengefasst. Den Werten dieser letztern haftet natürlich einige Willkürlichkeit an, da bei ihrer Berechnung den verschiedenen Einzeldaten ungleiches Gewicht zugeteilt werden musste. Indessen bringt diese Reihe die relative aussalzende Wirkung der verschiedenen Salze bis jetzt am besten zum Ausdruck[1]).

Nach Tabelle 6, welche die bereits besprochene auffallende Parallelität in der Wirkung der verschiedenen Salze zeigt, lässt sich aus den Zahlen nichts allgemeines über den Grad entnehmen, in welchem die verschiedenen Nichtelektrolyte — fünf Gase, zwei Flüssigkeiten, zwei feste Körper — beeinflusst werden.

Ein Zusammenhang zwischen der aussalzenden Wirkung der Elektrolyte und einer andern Eigenschaft derselben ist bis jetzt nicht theoretisch begründet worden. Eine Beziehung zur Lösungswärme liegt unzweifelhaft vor. Den von mir früher nachgewiesenen Zusammenhang der aussalzenden Wirkung mit der Änderung der Dichte in der Lösung hält Nernst neuerdings für wesentlich (Lehrbuch 4. Aufl).

Eine auffallende Beziehung zur Neutralsalzwirkung bei der Verseifung wird weiter verfolgt.

Rothmund sucht wahrscheinlich zu machen, dass der Grad, in welchem sich die Ionen mit dem Lösungsmittel verbinden, die Stärke der aussalzenden Wirkung bedingt, und hebt hervor, dass die Salze,

---

[1]) Zum Vergleich sind in den Vertikalreihen 11—16 die Löslichkeitserniedrigungen solcher Stoffe angegeben, bei welchen Störungen, hauptsächlich chemischer Natur, anzunehmen sind.

Tabelle 7.

Salz	H_2	N_2O	N_2	CO_2	H_2S	Äthylazetat	Äthyläter	Phenylthiokarbamid	Phenol	Mittel	SO_2 25°	NH_3 25°	Anilin	Brom	Jod
	Steiner	*Gordon*	*Braun*	*Setschenow*	*Mc Lauchlan*	*Euler*	*Euler*	*Rothm. Biltz*	*Rothm. Wilsmore*						
NH_4NO_3	—	—	—	0·03	0·01	—	—	— 0·07	—	0	— 0·07	—	—	—	—
KJ	—	—	—	—	0·02	—	—	—	—	0·02	—	0·06	—	—	—
KBr	—	—	—	—	0·055	—	—	—	—	0·05	—	0·10	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0·09	0·09	0·12	0·31	0·08	—	0·08	— 0·06	0·14	—	0·15	0·05
$NaNO_3$	—	—	—	0·10	0·11	—	—	0·10	—	0·10	—	—	—	0·18	0·11
$LiCl$	0·16	0·214	—	0·17	—	—	0·34	—	—	0·21	—	—	0·23	—	—
KCl	0·20	0·223	—	—	0·147	0·30	0·40	0·24	—	0·23	— 0·10	0·13	0·26	—	—
$\frac{1}{2}BaCl_2$	—	—	0·32	—	—	—	—	0·25	—	0·24	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}CaCl_2$	0·21	0·235	—	—	—	—	—	—	—	0·24	—	—	0·17	—	—
$NaCl$	0·215	0·239	0·34	0·21	0·153	0·34	0·42	0·28	—	0·25	—	0·11	0·29	—	—
$\frac{1}{3}(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	—	0·18	—	—	0·28	—	0·29	— 0·03	0·17	—	—	0·12
$\frac{1}{2}MgSO_4$	0·23	0·293	—	0·30	—	0·39	—	0·32	—	0·31	—	0·23	—	—	—
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	0·23	—	—	0·30	—	—	—	—	—	0·31	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	—	—	—	—	0·22	—	—	0·37	0·42	0·32	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	0·27	0·298	—	0·32	0·27	0·435	0·53	0·41	—	0·35	0·05	—	—	0·27	0·15
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	0·29	—	—	—	—	—	0·54	0·38	—	0·36	—	—	—	0·29	0·25
$NaOH$	—	—	—	—	—	—	0·54	—	—	0·36	—	—	0·47	—	—
Autor															

welche am stärksten zur Hydratbildung befähigt sind, auch die Löslichkeit am stärksten erniedrigen. Aber abgesehen von erheblichen Abweichungen von dieser Regel (K_2SO_4, $BaCl_2$, $NaOH$) bei den Elektrolyten, ist demgegenüber zu betonen, dass auch Nichtelektrolyte gegenseitig ihre Löslichkeit in der gemeinschaftlichen Lösung herabsetzen (Äther, Mannit).

Rothmunds Deutung der Erscheinung würde allerdings recht plausibel sein, wenn man, wie dies Biltz[1]) tut, annimmt, dass in Verdünnungen von 0·1 bis 0·5 Normalität 1 Molekül Salz mit 20—40 Molekülen Wasser verbunden ist; diese Annahme ist aber doch wohl erheblichen Bedenken unterworfen.

[1]) Diese Zeitschr. 40, 185 (1902).

II. Zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion.

1. Ein heterogenes System, bestehend aus Wasser und zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion, kommt bekanntlich zu ein und demselben Gleichgewicht, unabhängig von dem Wege, auf welchem dieses erzielt wurde; es bildet sich also, von diesem Wege unabhängig, eine gesättigte Lösung von konstanter Zusammensetzung. Die Kenntnis dieser Zusammensetzung ist sowohl für das vorige Problem als auch für die Theorie der Salzablagerungen von Bedeutung. Die allgemeine Frage ist die: Wie verdrängen sich zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion aus der gemeinsamen Lösung?

Das Grundprinzip hierfür ist von van't Hoff gegeben[1]) und lässt sich auf ideal verdünnte Lösungen ohne weiteres anwenden. Kommt man in das Bereich der verdünnten und mässig verdünnten Lösungen, so treten bekanntlich erhebliche Abweichungen von den einfachen Formeln auf, welche Nernst angegeben hat. Dies geht bereits aus den von A. A. Noyes mitgeteilten Versuchen hervor.

Noyes[2]) hat selbst Versuche mit $TlCl$, $TlBrO_3$ und $TlSCN$ ausgeführt und hat Berechnungen an 23 Salzpaaren nach Versuchen von Kopp[3]), Karsten[4]) und Rüdorff[5]) angestellt. Ausserdem erwähnt er noch eine grosse Anzahl Forscher, welche diesbezügliche Versuche angestellt haben, nämlich Pfaff, Diacon, Mulder, von Hauer, Page und Keightley, Droeze, Soret, Schönach, Precht und Wittgen, Ditte, Le Chatelier, Engel und Etard.

Bezüglich der in folgender Arbeit nicht zitierten Literatur verweise ich auf Comey, Dictionary of Solubilities.

Trotz dieses scheinbar reichen Zahlenmaterials habe ich eine Ergänzung und Sichtung desselben für die Bearbeitung der vorliegenden Aufgabe unerlässlich erachtet. Wie unbrauchbar zum Teil die experimentellen Daten sind, auf welchen Noyes die Prüfung der von ihm besprochenen Löslichkeitsbeziehungen unternommen hat[6]), ging bereits aus den beiden ersten Versuchen hervor, mit welchen ich die Angaben

[1]) J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher, Diese Zeitschr. **3**, 484 (1889). — Siehe auch van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (Th. Paul) 4ff.

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890).

[3]) Lieb. Ann. **34**, 260 (1840).

[4]) Sitzungsberichte der preuss. Akademie 1840, 95.

[5]) Pogg. Ann. **148**, 456. 555 (1873).

[6]) Abgesehen von den Löslichkeiten, welcher dieser äusserst exakte Experimentator selbst ermittelt hat.

Kopps kontrollierte. (Die Löslichkeiten der folgenden Zusammenstellung sind wie bei Noyes in g-Äquivalenten pro Kilogramm Wasser angegeben.)

Tabelle 8.

Salze	Temp.	Löslichkeit in reinem Wasser		Löslichkeit bei Gegenwart des andern Salzes	
		Kopp (Noyes)	*Euler*	*Kopp (Noyes)*	*Euler*
1. KNO_3	20°	3·08	3·08	2·66	2·975
K_2SO_4		1·25	—	0·77	0·64
2. KNO_3	21·5°	3·17	3·27	3·27	1·68
$Ba(NO_3)_2$		0·74	0·72	0·44	0·580

Die von mir angegebenen Werte sind Mittelwerte gut miteinander übereinstimmender Einzelversuche. Die ausserordentlich grossen Abweichungen der Versuche von Kopp sind wohl nicht auf analytische Fehler, sondern auf die ungenügenden Massnahmen zur Erreichung der Sättigung zurückzuführen. Dass auch bei den Versuchen von Rüdorff ähnliche Fehler vorkommen, zeigen z. B. dessen Angaben für die Salzkombination *NaCl, KCl.* Rüdorff hat die bei 18·8° an diesen beiden Salzen gesättigte Lösung untersucht. Ein Vergleich seiner Resultate mit den gut bestätigten Zahlen von Precht liefert folgendes Bild:

Tabelle 9.

Temp.	Salz	Löslichkeit bei Gegenwart des andern Salzes g-Äquiv. in 100 g H_2O	
		Rüdorff	*Precht*
18·8°	*KCl*	2·11	1·94
	NaCl	5·11	4·99

Auch bei andern ältern Versuchen von Karsten u. a. waren ähnliche Fehler nicht ausgeschlossen, und ich habe deshalb die Angaben dieser Forscher, soweit sie sich auf die an zwei Salzen gesättigten Lösungen beziehen, nicht berücksichtigt. Eine weitere Beschränkung in der Auswahl des hier wiedergegebenen Materials liegt darin, dass mit Ausnahme von $CaSO_4$—Ag_2SO_4 nur solche Salzpaare berücksichtigt sind, welche ohne Kristallwasser kristallisieren. Dadurch ist garantiert worden, dass die untersuchte Erscheinung nicht durch Übersättigungen an etwa neuauftretenden Hydraten und durch Umwandlungen gestört ist.

Nicht wiedergegeben sind hier ferner die Fälle, in welchen durch Doppelsalzbildung die Löslichkeit der beiden Komponenten in der gemeinschaftlichen Lösung grösser gefunden wurde, als die Löslichkeit des einzelnen Salzes in Wasser, oder in welchen sich die Salze isomorph

mischen. Solche Fälle liegen vor bei den Kombinationen:

KNO_3, $Pb(NO_3)_2$,
KNO_3, $NaNO_3$, bzw.: KCl, KBr.

2. Versuche. Die folgenden vier Tabellen enthalten die Ergebnisse von acht Versuchen über gemeinschaftliche Löslichkeit, welche ich an fünf Salzkombinationen angestellt habe.

Zur Erleichterung des Vergleiches mit andern Angaben und für die später mitzuteilenden Berechnungen sind die von mir ermittelten Konzentrationen in g-Äquivalente Salz, 1. per Liter, 2. per 100 g Wasser, 3. per 1000 g-Mol. Wasser (nach dem Beispiel van't Hoffs) ausgedrückt. Davon ausgenommen sind die schwer löslichen Salze $CaSO_4$, Ag_2SO_4, $AgAc$, deren Kombinationen nur in Tabelle 9 aufgenommen sind. In Tabelle 11 und 12 sind die nötigen Löslichkeitsangaben über diejenigen Salze gemacht, deren gemeinschaftliche Löslichkeit ich untersucht habe. Wo nicht eigene Versuche vorliegen, habe ich versucht, die besten Literaturangaben oder deren Mittelwerte aufzunehmen.

Meine Angaben sind mit wenigen Ausnahmen Mittelwerte aus zwei bis vier Versuchen. Die Genauigkeit ist natürlich bei den verschiedenen Salzen je nach den Löslichkeitsverhältnissen verschieden.

Die Methode zur Herstellung der gesättigten Lösungen war genau diejenige, welche van't Hoff und Meyerhoffer bei der Untersuchung der Stassfurter Salze anwenden. Erheblicher Überschuss an den Salzen, lebhafte, stunden- bis tagelange Rührung und Konstanz der Temperatur auf $^1/_{10}{}^0$ verbürgen die Einstellung des wirklichen Gleichgewichts.

Tabelle 10.

Salze	Temp.	In 1000 ccm Lösung			In 100 g Lösung	Spez. Gewicht
		g Salz Totalmenge	g Salz	g-Äquiv. Salz	g Salz	
KNO_3	15°	267·2	216·5	2·139	22·94	1·165
K_2SO_4			50·7	0·582		
KNO_3	25°	356·2	308·5	3·049	29·43	1·210
K_2SO_4			47·66	0·547		
KNO_3	17°	183·35	124·2	1·228	16·37	1·120
$Ba(NO_3)_2$			59·1	0·452		
KNO_3	30°	302·3	213·6	2·111	25·40	1·191
$Ba(NO_3)_2$			88·7	0·678		
$Ba(NO_3)_2$	17°	418·1	32·20	0·246	30·985	1·350
$Pb(NO_3)_2$			385·9	2·332		
$CaSO_4$	17°	9·55	2·31	0·0340	0·9473	1·0083
Ag_2SO_4			7·23$_5$	0·0464		
$CaSO_4$	25°	10·72	2·61	0·0383	1·062	(1·010)
Ag_2SO_4			8·11	0·0520		
Ag_2SO_4	17°	12·25	3·95	0·0253	1·214	1·0094
$AgAc$			8·30	0·0497		

Tabelle 11.

Salze	Temp.	100 g Wasser lösen: g Salz Totalmenge	100 g Wasser lösen: g Salz	100 g Wasser lösen: g-Äquiv. Salz	1000 g-Mol. H_2O lösen g-Äquiv. Salz
KNO_3	15°	29·77	24·12	0·2383	42·95
K_2SO_4			5·65	0·06481	11·68
KNO_3	25°	41·70	36·12	0·3570	64·32
K_2SO_4			5·58	0·0640	11·53
KNO_3	17°	19·57	13·26	0·1310	23·61
$Ba(NO_3)_2$			6·31	0·0483	8·70
KNO_3	30°	34·03	24·04	0·2376	42·80
$Ba(NO_3)_2$			9·99	0·0764	13·77
KNO_3	50°	67·43	49·34	0·4876	87·86
$Ba(NO_3)_2$			18·09	0·1384	24·94
$Ba(NO_3)_2$	17°	44·90	3·458	$0·0264_5$	$4·76_5$
$Pb(NO_3)_2$			41·44	$0·250_5$	45·12

Tabelle 12.

Salz	Temp.	In 1000 ccm Lösung: g Salz	In 1000 ccm Lösung: g-Äquiv. Salz	In 100 g Lösung g Salz	Spez. Gew.	Autor
KNO_3	25°	217·0	2·144	27·43	1·190	*Euler*
$Ba(NO_3)_2$	15°	77·47	0·593	6·67	1·062	„
$Pb(NO_3)_2$	17°	485·1	2·931	34·54	1·405	„
$CaSO_4 2aq$	17°	2·10	$0·030_0$	0·210	—	„ [1])
„	19·94°	$2·03_6$	0·0300	—	—	*W. Böttger* [2])
„	25°	2·13	0·031	0·213	—	*Euler* [1])
„	25°	—	0·0307	—	—	*Hulett* [3]) *Kohlrausch* [4])
Ag_2SO_4	17°	7·707	0·0494	0·7655	—	*Euler*
„	18°	—	0·0466	—	—	*Wright* u. *Thompson* [5])
„	25°	—	0·0514	—	—	*Drucker* [6])
$AgAc$	25°	11·18	0·0669	—	—	*H. Goldschmidt* [7])
„	17°	9·82 extrap.	0·0588	—	—	

Besonderes Gewicht wurde auf die Reinheit der angewandten, von Kahlbaum bezogenen Salze gelegt, welche sämtlich mehrfach umkristallisiert wurden.

Die analytischen Methoden waren die gebräuchlichen, im Lehrbuch von Fresenius angegebenen. Teils wurden der Gesamtsalzgehalt und eine Komponente, teils der Gesamtsalzgehalt und jede der beiden Komponenten besonders bestimmt.

[1]) Durch Wägung bestimmt.
[2]) Diese Zeitschr. **46** (Jubelband), 521 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901). [4]) Diese Zeitschr. **44**, 197 (1903).
[5]) Phil. Mag. (5) **17**, 288.
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 361 (1901).
[7]) Diese Zeitschr. **25**, 92 (1898).

Tabelle 13.

Salz	Temp.	100 g Wasser lösen		1000 g-Mol. H_2O lösen g-Äquiv. Salz	Autor
		g Salz	g-Äquiv. Salz		
KNO_3	15°	26·0	0·257	46·3	*Gmelin-Kr.*
„	17°	28·2	0·279	50·2	„
„	25°	37·3	0·369	66·4	„
„	25°	37·79	0·3735	67·3	*Euler*
„	30°	44·5	0·440	79·2$_5$	*Gmelin-Kr.*
K_2SO_4	15°	10·3	0·118	21·3	*Nordenskjöld*[1]
„	25°	11·6	0·133	24·0	„
$Ba(NO_3)_2$	15°	7·87	0·0602	10·85	*Euler*
„	17°	8·54	0·0653	11·77	*Gmelin-Kr.*
„	17°	8·32	0·0636	11·47	*Euler*
$Pb(NO_3)_2$	17°	52·76	0·3188	57·45	„

Tabelle 14.

Salze	Temp.	100 g Wasser lösen g Äquiv. Salz		1000 g Mol H_2O lösen g Äqu. Salz		Autor
		allein	in der Mischung	allein	in der Mischung	
KCl	20°	0·463	0·187$_5$	83·29	37·77	*W. W. J. Nicol*
$NaCl$	20°	0·614	0·522	110·48	93·94	*W. W. J. Nicol*
KCl	25°	0·488	0·216	88	39	*van't Hoff* und
$NaCl$	25°	0·616	0·494	111	89	*Meyerhoffer*
KCl	20°	0·463	0·4402	83·29	79·25	*W. W. J. Nicol*
KNO_3	20°	0·3077	0·1874	55·39	32·98	*W. W. J. Nicol*
$NaCl$	20°	0·614	0·4258	110·48	76·62	*W. W. J. Nicol*
$NaNO_3$	20°	1·031	0·6418	185·62	115·5	*W. W. J. Nicol*
KCl	25°	0·488	0·466	88	84	*van't Hoff* und
K_2SO_4	25°	0·133	0·0167	24	3	*Meyerhoffer*
KCl	18·7°	0·460	0·218	82·9	39·28	*Karsten*
NH_4Cl	18·7°	0·680	0·558	122·5	100·55	*Karsten*
$NaCl$	18·7°	0·615	0·451	110·8	81·27	*Karsten*
NH_4Cl	18·7°	0·680	0·412	122·5	74·24	*Karsten*
$NaCl$	18·7°	0·615	0·428	110·8	77·12	*Karsten*
$NaNO_3$	18·7°	1·02	0·622	183·8	112·1	*Karsten*

Die spezifischen Gewichte sind nur mit drei Dezimalen angegeben; es ist schwierig, dieselben für gesättigte Lösungen höherer Konzentration genauer zu ermitteln; die dritte Dezimale kann aber auf etwa eine Einheit garantiert werden.

Wie bereits oben erwähnt, sind die in frühern Arbeiten angegebenen Resultate zum grossen Teil nicht einwandfrei. Die Art, in welcher die Lösungen hergestellt wurden, garantieren in keiner Weise, dass dieselben

[1]) Pogg. Ann. **136**, 314.

bei der Temperatur der Probenahme wirklich an beiden Salzen gesättigt waren. Es ist natürlich die Richtigkeit einer Reihe der von Rüdorff gefundenen oder im Handbuch von Gmelin-Kraut[1]) angeführten Resultate nicht ausgeschlossen und teilweise sogar wahrscheinlich; aber ohne Nachprüfung halte ich dieselben als Grundlagen zu weitern Berechnungen nicht geeignet. Ich beschränke mich deshalb auf die Verwendung der vorstehenden Angaben. Den Daten von Karsten kommt natürlich eine viel geringere Genauigkeit zu, als denjenigen von van't Hoff-Meyerhoffer und von Nicol[2]); doch dürften sie sich von der Wahrheit nicht zu weit entfernen; Karstens umgerechnete Ziffern sind der Arbeit von Noyes entnommen (Tabelle 14).

Weitere Daten über die gleichzeitige Löslichkeit zweier Salze finden sich in G. Bodländers Arbeit: Über die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser (Diese Zeitschr. **7**. 358. 1891).

Ch. Touren gibt seine Resultate in g-Molekülen pro Liter Lösung an. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, dieselben zu prüfen, und lasse sie, soweit sie sich auf wasserfreie Salze beziehen, in Tabelle 15 folgen.

Tabelle 15

Salze	Temp.	g Mol Salz pro Liter Lösung	
		in reinem Wasser	bei Gegenwart des andern Salzes
KNO_3	14·5°	2·228	1·220
KCl	14·5°	3·865	3·582
KNO_3	25·2°	3·217	1·805
KCl	25·2°	4·183	3·70
KNO_3	25·2°	3·217	1·504
KBr	25·2°	4·761	4·375
KNO_3	25·2°	3·217	0·54
K_2CO_3	25·2°	—	4·56

Etard[3]) hat seine Ergebnisse, welche sich auf g Salz pro g Lösung beziehen, hauptsächlich in Kurven leider in recht kleinem Massstab mitgeteilt; sie müssen im Original nachgesehen werden; seine Untersuchungen beziehen sich auf die Kombinationen zwischen *KCl*, *KBr* und *KJ*.

Schliesslich wären noch die Versuche von Engel[4]) an Lösungen von Chloriden und Salzsäure zu erwähnen, welche indessen wegen der allzu hohen Konzentrationen nicht berechnet worden sind.

[1]) Handbuch der anorg. Chemie (6. Aufl.) Heidelberg 1872.
[2]) Phil. Mag. (5) **31**, 369 (1891).
[3]) Compt. rend. **109**, 740; **110**, 186.
[4]) Ann. Chim. Phys. (6) **13**, 132. 349. 370; **17**, 338.

Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung.

Von

Fritz Emslander und **Herbert Freundlich.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Von den bei der Bierbereitung auftretenden Vorgängen sind bisher vor allem die Enzymwirkungen untersucht worden, deren genaue Kenntnis für das Brauwesen zweifellos in erster Linie von Wichtigkeit ist. In den folgenden Zeilen soll die Aufmerksamkeit auf Vorgänge anderer Art gelenkt werden, die sicher ebenfalls eine bedeutende Rolle spielen: es handelt sich um Erscheinungen, die darin ihren Grund haben, dass man es beim Bier sowohl mit einer kolloidalen Lösung, wie mit einer übersättigten Gaslösung zu tun hat, und dass bei dem ganzen Brauverfahren die Verarbeitung kolloidaler Stoffe in Frage kommt. Auch diese rein physiko-chemische Seite der Bierbereitung verdient Beachtung.

Da die von kolloidalen Stoffen ausgehenden Einflüsse im folgenden einen besonders breiten Raum einnehmen, so seien zunächst einige der wichtigsten Eigenschaften kolloidaler Lösungen besprochen. Nach den Untersuchungen Bredigs[1]), und nachdem Siedentopf und Zsigmondy[2]) die kolloidal gelösten Teilchen direkt sichtbar gemacht haben, besteht kein Zweifel mehr daran, dass eine kolloidale Lösung ein zweiphasiges System mit grosser Oberflächenentwicklung ist; an der Grenzfläche beider Phasen ist eine Oberflächenspannung wirksam, d. h. es herrscht ein Bestreben, den Zustand der kleinsten Oberfläche anzunehmen. Elektrische und chemische Vorgänge sind die Ursache, dass dieser stabile Endzustand nur sehr langsam, bzw. praktisch gar nicht erreicht wird. Ob die zwei Phasen zwei nicht völlig mischbare Flüssigkeiten sind, oder ob eine feste Phase im Zustand feinster Verteilung in einer flüssigen sich befindet, dürfte zur Zeit noch unentschieden sein; wahrscheinlich kommen beide Fälle vor. Für sehr viele Erscheinungen ist es aber durchaus gleichgültig, ob der kolloidal gelöste Stoff fest oder

[1]) Anorganische Fermente.

[2]) Drud. Ann. **10**, 1.

flüssig ist: eine Oberflächenspannung ist in jedem Fall vorhanden[1]), und diese ist für viele Erscheinungen zunächst massgebend, so z. B. für die Adsorptionserscheinungen, die im folgenden vor allem betrachtet werden. Es ist von J. J. Thomson[2]) gezeigt worden, dass, wenn ein gelöster Stoff einen Einfluss auf die Oberflächenspannung des Lösungsmittels gegen irgend eine andere Phase ausübt, Adsorptionserscheinungen auftreten müssen, und zwar gilt die Beziehung: verringert ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so vermehrt sich seine Konzentration daselbst, er wird adsorbiert; vermehrt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so wird seine Konzentration daselbst geringer[3]).

---

[1]) Die Oberflächenspannung fest-flüssig, bzw. fest-gasförmig, deren Bestehen nicht bezweifelt werden kann, da die Zunahme der Löslichkeit, bzw. Flüchtigkeit mit der Zunahme der Verteilung eines festen Stoffes sicher festgestellt worden ist, hat bisher kaum eine Messung erfahren. Hulett (Diese Zeitschr. **37**, 385. 1901) hat auf Grund der von Ostwald (Diese Zeitschr. **34**, 495. 1900) gegebenen Formel für die Zunahme der Löslichkeit eines festen Stoffes bei sehr kleiner Korngrösse die Oberflächenspannungen von Gips und Baryumsulfat gegen ihre gesättigten Lösungen gemessen. Die von ihm gefundenen Werte liegen zwischen 10—50 mg/mm, entsprechen also der Grössenordnung nach den an den Grenzflächen flüssig-gasförmig gemessenen Oberflächenspannungen.

[2]) Applications of dynamics to physics and chemistry, S. 191.

[3]) Es sei darauf hingewiesen, dass man direkt aus den von Gibbs (Thermodynamische Studien, S. 271) gegebenen Gleichungen obige Beziehung ableiten kann. Schon von Warburg (Wied. Ann. **41**, 14) ist dies geschehen; da er aber nur den Fall der Verdichtung von Wasser an der Oberfläche einer Salzlösung abgeleitet hat, auch auf den Zusammenhang seiner Gleichung mit der Thomsonschen nicht näher eingegangen ist, sei nochmals die betreffende Entwicklung kurz angeführt.

In der Gibbsschen Gleichung: $d\sigma = -\eta_0 d\vartheta - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \cdots$ bedeuten σ die Oberflächenspannung, η_0 den Überschuss der Entropie, den die an der Grenzfläche befindliche Masse besitzt, verglichen mit der Entropie, die sie haben würde, wenn diese sich homogen bis zur Grenzfläche ausdehnte, und zwar diesen Überschuss auf die Oberflächeneinheit gerechnet; ϑ ist die Temperatur, Γ_1 die Menge des ersten Stoffes (des Lösungsmittels), die sich in der Oberfläche mehr befindet, als wenn sich derselbe in gleichmässiger Dichte bis zur Trennungsfläche ausbreitete, und zwar auf die Oberflächeneinheit gerechnet, Γ_2 die gleiche Grösse für den zweiten Stoff (den gelösten Stoff), μ_1 und μ_2 sind die chemischen Potentiale. Im Fall konstanter Temperatur und unter Vernachlässigung der Verdichtung des Lösungsmittels (siehe Gibbs, loc. cit. S. 277) ergibt sich $\Gamma_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}$; führt man unter Anwendung des van 't Hoffschen Gesetzes für Lösungen $d\mu_2 = -R\vartheta\frac{dc}{c}$ ein, wo c die Konzentration ist, so erhält man $\Gamma_2 = -\frac{c}{R\vartheta}\frac{d\sigma}{dc}$, eine Formel, die das oben genannte Gesetz ausspricht.

Experimentell bestätigt wurde dies Gesetz durch Zawidski[1]) und durch Benson[2]) an Lösungen von Saponin und von Amylalkohol, ferner auch durch die Untersuchungen Ramsdens[3]). Letzterer wies vor allem darauf hin, dass auch Stoffe, die nicht mehr den gewöhnlichen Lösungsgesetzen gehorchen, sondern kolloidal gelöst sind, sich gleichfalls in der Oberfläche anreichern, wenn sie die Oberflächenspannung erniedrigen. Die an der Oberfläche sich ansammelnden Kolloidteilchen bilden dort zähe, elastische Häutchen, und diese begünstigen im höchsten Masse das Auftreten haltbarer Schäume.

Dass auch die Grenzfläche des Kolloids gegen die umgebende Flüssigkeit als Sitz einer Oberflächenspannung ausgeprägte Adsorptionswirkungen auf andere in der Flüssigkeit gelöste Stoffe ausübt, ist wohlbekannt. Es genügt, auf die Untersuchungen van Bemmelens[4]) hinzuweisen, durch die gezeigt wurde, dass alle von ihm untersuchten Kolloide in spezifischer Weise andere gelöste Stoffe adsorbieren. Ob das oben angeführte Gesetz sich auch hier bestätigt, lässt sich nur in einigen, noch zu erwähnenden Fällen indirekt nachweisen; direkt ist ja die Oberflächenspannung des Kolloids gegen die umgebende Flüssigkeit und ihre Beeinflussung durch gelöste Stoffe nicht messbar.

Eine Eigenschaft kolloidaler Lösungen soll noch erwähnt werden: ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom. Aus nicht ganz sicher bekannten Gründen wandern die Kolloidteilchen unter dem Einfluss hoher Spannungen zur Anode oder zur Kathode[5]); man kann danach negative und positive Kolloidlösungen unterscheiden. Manche Kolloide verhalten sich negativ oder positiv, je nachdem die umgebende Flüs-

Die Thomsonsche Formel lautet etwas umgestaltet:

$$c_0 = c_L e^{-\frac{O}{R\vartheta}\frac{d\sigma}{d\xi}};$$

hier bedeuten c_0 und c_L die Konzentrationen je in der Oberfläche und in der Lösung, O ist die Grösse der Oberfläche, ξ die Menge des in der Oberfläche gelösten Stoffes. Entwickelt man $e^{-\frac{O}{R\vartheta}\frac{d\sigma}{d\xi}}$ in eine Reihe, ersetzt ξ durch eine Konzentration und führt für c_0 und c_L den Mengenüberschuss pro Oberflächeneinheit ein, so ergibt sich die aus der Gibbsschen Gleichung abgeleitete Formel.

Auch die Formel für die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts unter dem Einfluss der Oberflächenspannung (Thomson, loc. cit. S. 235) lässt sich aus der Gibbsschen Gleichung durch Einsetzen der μ-Werte ableiten.

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 612 (1901).

[2]) Amer. Journ. Phys. Chem. **7**, 522 (1903).

[3]) Arch. für Anat. und Physiologie 1894, 517; Diese Zeitschr. **47**, 336 (1904).

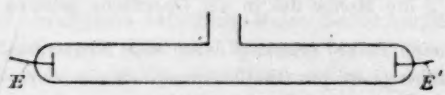
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 111. 321.

[5]) Quincke, Pogg. Ann. **113**, 573. — Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. (London) **71**, 568 u. a. m.

sigkeit schwach basisch oder schwach sauer reagiert, so z. B. viele Eiweissstoffe[1]). Die Richtung, in der die Kolloide vom Strome getrieben werden, die sogenannte Konvektionsrichtung, ist für eine Reihe anderer Erscheinungen massgebend, unter anderm für die Fällbarkeit durch Elektrolyte[2]); ferner zeigt sich, dass positive Kolloide Säuren stärker adsorbieren, negative Basen. Es findet sogar, bedingt durch diese Adsorption, eine hydrolytische Spaltung von Neutralsalzen statt[3]).

Diese eigentümliche Erscheinung steht nun im Einklang mit dem oben genannten Adsorptionsgesetz. Direkt lässt sich allerdings der Einfluss der Säuren und Basen auf die Oberflächenspannung des Kolloids gegen die umgebende Flüssigkeit nicht messen. Aber es ist bekannt, dass Alkalien die Beständigkeit negativer Kolloidlösungen (kolloidales Platin)[4]), Säuren die positiver erhöhen. Nimmt man mit Bredig[5]) an, dass eine Verkleinerung der Oberflächenspannung eine Erhöhung der Beständigkeit, eine Vergrösserung derselben eine Verringerung der Beständigkeit bedeuten, so wird es wahrscheinlich, dass Basen die Oberflächenspannung negativer Kolloide verringern, Säuren die positiver. Die beobachtete Adsorption wäre also durchaus zu erwarten.

Um nun auf die im Bier vorhandenen Kolloide einzugehen, so weiss man, dass Dextrine und Eiweissstoffe hier in Betracht kommen. Es handelt sich also um solche Kolloide, die nach den Versuchen Ramsdens[6]) in ausgeprägtem Masse in die Oberfläche gehen und daher ihrer Konzentration entsprechend die Schaumbildung begünstigen. Um noch weitere Schlüsse auf ihr Verhalten ziehen zu können, wurde ein Konvektionsversuch mit Bier angestellt, da, wie oben erwähnt, die Richtung, in der die Kolloidteilchen durch den elektrischen Strom getrieben werden, für eine Reihe anderer Eigenschaften entscheidend ist. Es wurde ein Gefäss von der in Fig. 1 gegebenen Form mit Bier gefüllt und eine Spannung von 113 Volt an die aus Platin bestehenden Elektroden E, E' angelegt; die Stromstärke betrug unter den Versuchsbedingungen 0·04 Ampère. Schon nach etwa zehn Minuten traten dunkle Schlieren an der Kathode auf, und nach einer halben Stunde hatten sich



[1]) Hardy, Diese Zeitschr. **33**, 395 (1900).

[2]) Hardy, loc. cit. — Freundlich, Diese Zeitschr. **44**, 129 (1903).

[3]) van Bemmelen, loc. cit. — Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. (London) **61**, 114. [4]) Bredig, Anorganische Fermente, S. 26.

[5]) Loc. cit. S. 15. [6]) Loc. cit.

dort dicke, flockige Massen angesetzt, während die Anode auch nach einer fünfstündigen Elektrolyse völlig blank war. Die flockigen Massen waren sehr stark gefärbt, und nach anderthalb Stunden war schon deutlich eine entschiedene Aufhellung auf der Anodenseite, eine Vertiefung der Farbe auf der Kathodenseite zu bemerken. Der Schaum war an der Kathode gelblich, sehr klebrig, kleinblasig und haltbar, an der Anode rein weiss und wenig beständig, ein weiterer Beweis für die Konvektion der Kolloidstoffe nach der Kathode. Die untersuchten Biere, die sich praktisch gleich verhielten, waren: Bier aus der Brauerei Hofmühle in Eichstätt, Lagerbier und Pilsener Bier aus der Brauerei von E. Bauer in Leipzig, Bier aus der Sternburgschen Brauerei in Lützschena-Leipzig, Kulmbacher St. Petribier, Münchener Löwenbräubier.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also, dass die im Bier vorhandenen Kolloidstoffe zur Kathode getrieben werden, dass Bier die Lösung eines positiven Kolloids ist. Ferner zeigt sich, dass der Farbstoff des Bieres (wenigstens zum grossen Teil) kolloidaler Natur ist, denn auch er bewegte sich der Kathode zu und wurde dort, von den andern Kolloiden adsorbiert, abgeschieden. Für die kolloidale Natur des Farbstoffes lässt sich noch ein weiterer Beweis geben: nach Versuchen von Vanino[1]) ist die Adsorptionsfähigkeit fein gepulverten Baryumsulfats derart, dass kolloidal gelöste Stoffe von ihm adsorbiert werden, während Lösungen hochmolekularer Stoffe, die noch irgend die Eigenschaften echter Lösungen (Diffusionsfähigkeit usw.) zeigen, unverändert bleiben. Beim Schütteln von Bier mit Baryumsulfat trat sofort deutliche Entfärbung ein.

Die Adsorptionsfähigkeit der im Bier vorhandenen Kolloide äussert sich nun in vielen Erscheinungen: so zeigt sich, dass Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit durchaus parallel gehen[2]); unter „vollmundig" versteht man eine Geschmacksempfindung bestimmter Art, die sich dadurch kennzeichnen lässt, dass die Geschmackswirkung gewisser Stoffe sehr entschieden, gewissermassen konzentriert zur Geltung kommt. Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit verschwinden bei häufiger, allzu strenger Filtration, beide entsprechen ungefähr der Grösse der innern Reibung (Viskosität) usw. Dass die Fähigkeit, haltbare Schäume zu geben, eng mit der Anwesenheit gewisser, vor allem kolloidaler Stoffe (Eiweiss, Pepton usw.) zusammenhängt, haben die Untersuchungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 662.

[2]) Emslander, Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1903. — Windisch, Wochenschr. f. Brauerei 1904, 149. — Mohr, Wochenschr. f. Brauerei 1904, 197.

Ramsdens[1]) ergeben; die Schaumhaltigkeit wächst mit dem Gehalt an Kolloidstoffen. Auch von der innern Reibung weiss man, dass sie für die meisten Kolloidlösungen hohe Werte annimmt, die mit steigendem Kolloidgehalt anwachsen[2]). Es liegt nun nahe, anzunehmen, dass die Vollmundigkeit auch durch die Anwesenheit der Kolloidstoffe bedingt ist; diese können die Geschmacks- und Geruchsstoffe auf ihrer Oberfläche adsorbieren; ist es ja bekannt, dass solche Stoffe (ätherische Öle usw.) in ausgeprägtem Masse bestrebt sind, in die Oberfläche zu gehen. Kommen Kolloidteilchen mit ihrem relativ hohen Gehalt an Geschmacksstoffen auf die Zunge, so kann die Geschmacksempfindung der „Vollmundigkeit" wohl ausgelöst werden.

Auch das Verhalten der Kohlensäure im Bier spricht für eine Adsorptionswirkung der im Bier vorhandenen Kolloide. Bier enthält mehr Kohlensäure gelöst, als die entsprechenden Alkohol-Wassergemische, ja mehr als destilliertes Wasser bei der gleichen Temperatur; denn wässerige Alkohollösungen, die 2—14 Gew.-Proz. Alkohol enthalten, absorbieren weniger Kohlensäure, als wie man es aus dem additiven Verhalten berechnet. Die folgende Tabelle gibt die Verhältnisse deutlich wieder; sie ist einer Arbeit von Langer[3]) entnommen; die Kolonne für die Alkohol-Wassergemische ist aus den Langerschen Zahlen graphisch interpoliert, unter der Annahme, dass die Absorptionskurven für verschiedene Temperaturen und verschiedene Alkoholkonzentrationen in erster Annäherung parallel verlaufen.

ϑ	Alkoholgehalt in Gew.-%	Absorptionskoeffizient der Biere für CO_2	Absorptionskoeffizient der Alkohollösung für CO_2	Absorptionskoeffizient des Wassers für CO_2	Differenz von Kolonne 3 u. 4 in ccm CO_2
0·6°	4·265	1·7625 (Märzen)	1·64	1·7508	123
1·0°	2·996	1·8270 (Abzug)	1·65	1·7207	177
1·1°	4·303	1·7787 (Märzen)	1·62	1·7133	159
1·4°	4·341	1·7393 (Märzen)	1·60	1·6913	139
2·6°	3·022	1·6829 (Abzug)	1·57	1·6060	113
2·7°	4·381	1·7221 (Märzen)	1·54	1·5991	182
2·8°	2·709	1·6848 (Abzug)	1·56	1·5923	125
2·8°	3·022	1·6494 (Abzug)	1·56	1·5923	89

Eine chemische Verbindung irgend welcher Extraktstoffe mit der Kohlensäure ist unwahrscheinlich: Mohr[4]) hat Bier daraufhin dilato-

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe u. a. Garrett, Phil. Mag. **6**, 374. — Mohr, Wochenschr. f. Brauerei **21**, 363, 1904.

[3]) Zeitschr. f. das ges. Brauwesen 1883, 329. 353.

[4]) Wochenschr. f. Brauerei 1903, 153.

metrisch untersucht, aber sowohl kohlensäurehaltiges wie kohlensäurefreies Bier zeigte nach einem Erhitzen auf 60° dieselbe sehr geringe Volumenzunahme. Die Tatsache, dass Durchleiten eines indifferenten Gases (Wasserstoff) und Evakuieren die Kohlensäure praktisch vollständig und ziemlich rasch entfernt, spricht auch gegen die Existenz einer chemischen Verbindung. Dagegen hat die Annahme einer Adsorption der Kohlensäure durch die im Bier anwesenden Kolloidstoffe viel Wahrscheinlichkeit für sich: Bier ist die Lösung eines positiven Kolloids; positive Kolloide adsorbieren aber, wie oben erwähnt wurde, Säuren, weil diese die Oberflächenspannung gegen Wasser verkleinern. An dem Ferrihydroxydsol, einer positiven Kolloidlösung, beobachtete Geffcken[1]) eine ausgeprägte Fähigkeit, Kohlensäure zu adsorbieren; der Adsorptionskoeffizient für Kohlensäure betrug bei 25° 0·850, während der entsprechende Wasserwert 0·7562 war; der Mehrgehalt beträgt etwa 94 ccm CO_2 im Liter, was der Grössenordnung nach mit den beim Bier gefundenen Werten übereinstimmt. Indifferente Gase (Sauerstoff, Stickoxydul) wurden nicht adsorbiert, und eine negative Kolloidlösung (kolloidales Arsentrisulfid) zeigte keine erhöhte Lösefähigkeit für Kohlensäure. Es sei noch bemerkt, dass durch Evakuieren die kolloidale Ferrihydroxydlösung von der Kohlensäure befreit werden konnte, und die Neuaufnahme derselben in genau der gleichen Weise verlief.

In Übereinstimmung mit diesen letzten Annahmen steht noch die Tatsache, dass vollmundige Biere auch den grössten Mehrgehalt an Kohlensäure zeigen: sie sind kolloidhaltiger und adsorbieren entsprechend mehr Geschmacksstoffe und Kohlensäure.

Noch eine weitere eigentümliche Erscheinung lässt sich unter Annahme der Adsorption der Kohlensäure durch Kolloidstoffe erklären. Wenn das Bier die Nachgärung durchgemacht hat, die in den Lagerfässern vor sich geht, werden die Fässer verspundet, d. h. das Spundloch wird verstopft, damit bei der Weiterentwicklung der Kohlensäure eine Übersättigung an derselben eintritt, und das Bier beim Verzapfen perlend und schäumend verschenkt wird. Durch die Nachentwicklung von Kohlensäure steigt der Druck im Fass unter Umständen bis auf 0·3 Atmosphären Überdruck. Man beobachtet dann oft eine scheinbare Volumenabnahme des im Fass enthaltenen Bieres, die sich beim Öffnen des Spundloches meist rasch wieder ausgleicht. Man könnte zunächst annehmen, die Fasswände werden auseinander getrieben, und daher komme die beobachtete Kontraktion. Dem steht aber entgegen, dass,

[1]) Diese Zeitschr. 49, 257 (1904).

wenn der Überdruck eine gewisse Grösse erreicht hat, schon eine ganz kleine Druckabnahme (z. B. von 0·3 Atmosphären auf 0·29 Atmosphären Überdruck) genügt, um die Volumenabnahme aufzuheben. Dies deutet darauf hin, dass man es mit einem Einfluss der Kohlensäure zu tun hat. Man kann sich vorstellen, dass die im Bier vorhandenen Kolloide bei Erhöhung des Druckes mehr Kohlensäure adsorbieren und bei einer Entspannung wieder freigeben. Die Adsorption der kleinen in der Flüssigkeit verteilten Bläschen erklärt dann die (scheinbare) Volumenabnahme, ihr Wiederauftreten lässt den ursprünglichen Zustand zurückkehren.

Dass im ganzen Verlauf des Brauprozesses bei jeder Filtration ausprägte Adsorptionen eintreten, kann bei der Anwesenheit vieler Kolloidstoffe nicht wundernehmen. Beim „Abläutern", dem Filtrieren der „Würze" (der noch nicht vergorenen Malzextraktlösung) treten solche Wirkungen deutlich auf. Ganz besonders bei schlechter Malzqualität ist die Menge Kolloidstoffe, die nicht verzuckert werden, auch nicht kolloidal in Lösung gehen (Zellulose usw.), und deshalb auf dem Filter zurückbleiben, so beträchtlich, dass zwischen der unfiltrierten Maische und der filtrierten Dichteunterschiede bis zu 10% *B* (nach dem Vorgange Ballings aräometrisch bestimmte Extraktmenge in Prozenten) festgestellt werden können; oftmals sinkt der Prozentgehalt der erst abfliessenden Würze (Vorderwürze) vom Beginn des Abläuterns bis zum Ende merklich, und das Auswaschen des Filtrationsrückstandes (Anschwänzen des Teiges) entfernt die adsorbierten Extraktivstoffe lange nicht so wirksam, wie man zu erwarten geneigt wäre. Ganz die gleichen Verhältnisse treten bei der Filtration des „Kühlgelägers" und des „Fassgelägers" auf („Kühlgeläger" ist eine Abscheidung von Eiweissstoffen, Kohlehydraten, harzigen Stoffen usw., die beim Abkühlen der Würze auf die Gärtemperatur in den Kühlschiffen auftritt, während unter „Fassgeläger" die im Fasse sich absetzenden Stoffe zu verstehen sind).

Ein zweites Gebiet von Erscheinungen, das eng mit dem eben besprochenen verknüpft ist, spielt gleichfalls bei der Bierbereitung eine gewisse Rolle. Es ist bekannt, dass bei der Aufnahme von Wasser durch Kolloidstoffe, der Quellung, Wärmeentwicklung eintritt[1]). Dass das Quellungswasser, in irgend einer Weise gebunden, adsorbiert ist, haben van Bemmelen[2]) u. a. gezeigt. Ob diese Quellungsvorgänge mit den Benetzungen pulveriger Stoffe, bei denen ebenfalls Wärme ent-

[1]) Wiedemann und Lüdeking, Wied. Ann. **25**, 145.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 466; **13**, 233ff.

wickelt wird[1]), in Beziehung stehen, ist nicht festgestellt, aber doch wahrscheinlich; bezüglich der letzten Erscheinung weisen die Untersuchungen Lagergrens[2]), Linebargers[3]) und Parks[4]) darauf hin, dass die Benetzungswärmen Kompressionswärmen sind, hervorgerufen durch die starke Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Stoffes. Die Wärmemengen wachsen demgemäss mit der Grösse der Oberfläche und hängen von deren spezifischen Eigenschaften ab. Ähnliches wird voraussichtlich von den Quellungswärmen gelten.

Wärmeentwicklungen treten nun in vielen Phasen der Bierbereitung auf. Beim Einweichen der Gerste und beim Mischen des geschrotenen Malzes mit Wasser beobachtet man Temperaturerhöhungen von mehrern Graden[5]). Diese bloss thermometrischen Angaben geben keinen Einblick in die wirklich auftretenden Wärmemengen, denn die Bedingungen für die Wärmeleitfähigkeit usw. sind in der Praxis recht undefiniert. Der Erwähnung wert ist die Tatsache, dass bei der Quellung des Malzes grössere Temperaturerhöhungen beobachtet werden, als bei der Quellung der Gerste.

Man könnte einwerfen, dass die Wärmeentwicklungen von chemischen Reaktionen herrühren, die durch Enzyme hervorgerufen sind. Trifft dies zum Teil auch zu, so treten doch die Wärmetönungen bei Temperaturen auf, bei denen Enzymwirkungen auszuschliessen sind: übergiesst man Malzschrot von etwa -6^0 mit Wasser von 0^0, so steigt die Temperatur fast momentan auf $+6^0$. Hier wird man nur eine Quellungswärme annehmen dürfen. Kennzeichnend ist auch, dass, je schlechter der Wachstumsprozess der Gerste auf der Tenne vor sich gegangen ist, bei dem schon viele Kolloidstoffe (Stärke) in Kristalloide (Zucker) verwandelt werden, um so schwieriger sich auch das Trocknen auf der Darre gestaltet: es muss eben viel adsorbiertes Wasser entfernt werden. Aus den gleichen Gründen mag auch beim Vermaischen schlechter Malze mehr Brennmaterial verbraucht werden, bis die Maischen sieden, als bei guten Malzen.

Da die Quellung ein mit Wärmeentwicklung verbundener Vorgang ist, wird man erwarten dürfen, dass sie von tiefen Temperaturen be-

---

[1]) Pouillet, Ann. Chim. Phys. **20**, 141 (1822). — Junck, Pogg. Ann. **125**, 292. — Meissner, Wied. Ann. **29**, 114ff.

[2]) Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. **24**, II, Nr. 5 (1899).

[3]) Phys. Rev. **13** (1901).

[4]) Phil. Mag. **4**, 240 (1902).

[5]) Holzner, Zeitschr. f. das ges. Brauwesen 1903, 121. — Emslander, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1903, 721.

günstigt wird[1]). Man kann beobachten, dass beim Mischen des Malzschrotes mit Wasser dieselbe Temperatur sich einstellt, mag man Wasser von 0° oder solches von 7—9° verwenden. Ähnliches tritt beim Einweichen der Gerste in der Mälzerei ein.

Es sei noch auf ein drittes Erscheinungsgebiet hingewiesen, das nur mittelbar mit dem eben besprochenen verbunden ist: es handelt sich um die Einwirkung von Oberflächen auf übersättigte Gaslösungen. Die hier auftretenden Vorgänge sind durch die Untersuchungen Gernez'[2]) und Schröders[3]) geklärt worden. In mässig übersättigten Gaslösungen wird die Übersättigung nur durch die Anwesenheit von Gasbläschen aufgehoben; Gase, die an Oberflächen adsorbiert sind, oder schlecht benetzbare Oberflächen an sich sind ohne Wirkung. Ein vollständig glatter, reiner Platindraht, an dem das Wasser, ohne Tropfen zu bilden, herabläuft, und der vorher an der Luft gelegen hat, wird in einer übersättigten Gaslösung keine Blasenbildung verursachen. Berührt man den Draht mit dem Finger, so wird an der fettigen Stelle das Wasser nicht glatt ablaufen, und an derselben Stelle werden sich in einer übersättigten Gaslösung Blasen bilden. Die schlechte Benetzbarkeit des Fettes ist aber nicht unmittelbar die Ursache der Auslösung der Übersättigung: lässt man eine fettige Stelle des Drahtes genügend lange unter Wasser, so verliert sie die genannte Fähigkeit; daraus erhellt, dass nur die infolge der schlechten Benetzung mitgenommene Gasschicht die auslösende Wirkung ausübt; sobald diese durch längeres Verweilen unter Wasser weggelöst oder durch die sich an ihr entwickelnden Gasblasen mitgerissen ist, hat das Fett seine Fähigkeit, Gasübersättigungen auszulösen, verloren. Jedenfalls gehen aber schlechte Benetzbarkeit und Rauheit einer Oberfläche mit ihrer auslösenden Wirkung auf übersättigte Gaslösungen Hand in Hand.

Der Einfluss der Gefässwände auf die Gärung dürfte auf Grund dieser Erscheinungen erklärt werden. Bei der Gärung bildet sich eine an Kohlensäure übersättigte Lösung aus; für die Auslösung der Übersättigung kommen vor allem die Gefässwände in Betracht, denn in der Flüssigkeit selbst sind die Bedingungen für die Bläschenbildung in geringerm Masse gegeben. In der Tat beginnt die Kohlensäureentwick-

---

[1]) Qualitativ wird man die Gültigkeit dieses Satzes auch in Fällen annehmen dürfen, in denen die Umkehrbarkeit der Vorgänge nicht sichergestellt ist.

[2]) Ann. sc. éc. norm. sup. **4**, 311 (1875).

[3]) Pogg. Ann. **137**, 76; Ergänzungsband **5**, 87. Siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 566.

lung an den Wänden des Gärbottichs und ist dort während der ganzen Gärung am kräftigsten. Je rascher die bei der Zuckerspaltung entstehende Kohlensäure entfernt wird, um so weiter wird innerhalb einer gegebenen Zeit die Gärung vorgeschritten sein, denn die in Lösung bleibende Kohlensäure wirkt hemmend auf die Gärung. Der Vergärungsgrad wird also um so grösser sein, je energischer die Gasentwicklung ist, und diese steigt mit dem Reichtum der Gefässwände an Gasbläschen, d. h. mit ihrer Rauheit und geringen Benetzbarkeit.

Es wurde eine Anzahl von Gärversuchen in Gefässen aus verschiedenen Stoffen angestellt. Die aus Holz bestehenden Bottiche wurden in verschiedener Weise behandelt: das unter Holz I angeführte Gefäss wurde erst zwölf Stunden lang mit Wasser, dann zwei Stunden lang mit Würze ausgekocht, um etwa vorhandene Luftblasen zu entfernen, während das unter Holz II angeführte nach guter Reinigung getrocknet worden war. Die Zahlen der folgenden Tabelle geben die nach dem Vorgange Ballings bestimmten Extraktmengen in Prozenten und den scheinbaren Vergärungsgrad an, d. h. denjenigen, den man aus den Zahlen direkt berechnet, ohne zu berücksichtigen, dass nicht bloss durch das Verschwinden von Zucker die Dichte gesunken ist, sondern auch durch die Bildung von Alkohol.

	Im Betrieb	Glas	Holz I	Pech	Paraffin
Dauer der Gärung: 30. März — 6. April 1904. Gärtemperatur 5—6°.					
	% *B*	% *B*	% *B*	% *B*	% *B*
Angestellt mit	13·8	13·8	13·8	13·8	13·8
Gefasst mit	6·0	7·8	7·4	7·3	6·5
Scheinbarer Vergärungsgrad	56·5	43·5	46·4	47·1	52·9
Dauer der Gärung: 6. April — 14. April 1904. Gärtemperatur 7—8°.					
Angestellt mit	13·6	13·6	13·6	13·6	13·6
Gefasst mit	6·0	7·7	6·3	6·4	4·5
Scheinbarer Vergärungsgrad	55·9	43·4	53·7	52·9	66·9

Dauer der Gärung: 20. April — 29. April 1904. Gärtemperatur 7—8°.

	Glas	Lack	Holz I	Holz II	Pech	Paraffin
	% *B*	% *B*	% *B*	% *B*	% *B*	% *B*
Angestellt mit	13·6	13·6	13·6	13·6	13·6	13·6
Gefasst mit	6·4	5·8	4·1	3·7	4·3	3·9
Scheinbarer Vergärungsgrad	52·9	57·4	69·9	72·8	68·4	71·3

Wie man sieht, ist der Vergärungsgrad bei dem gut benetzbaren Glas stets sehr niedrig, sehr hoch bei dem schlecht benetzbaren Paraffin. Die Versuche mit „Holz“ wurden deshalb in der beschriebenen Weise angestellt, weil sich gezeigt hatte, dass in trockenen Bottichen, deren Poren mit Luft gefüllt sind, der Vergärungsgrad ein sehr hoher

ist. Ein Überzug der Gärgefässe mit Lack, der sehr glatt und ziemlich gut benetzbar ist, würde nach obigen Versuchen empfehlenswert erscheinen. Man beobachtet aber in der Praxis, dass der Vergärungsgrad in solchen Bottichen rasch ansteigt; die Sprödigkeit des Lackes ist schuld daran. Die Schicht ist bald von vielen feinen Rissen durchzogen, die auslösend auf übersättigte Gaslösungen wirken. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass, wenn Bier in gut gereinigten Glasgefässen, Krügen mit Salzglasur usw. rasch die Schaumkrone verliert, dies auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist: die Gelegenheit zu frischer Bläschenbildung ist bald erschöpft.

Dass natürlich auch die Lebensbedingungen der Hefe den Gärverlauf ausschlaggebend beeinflussen, und von den Wänden störende Einwirkungen auf die Fermente ausgehen können, soll nicht bezweifelt werden. Es muss aber betont werden, dass auch die oben genannten Einflüsse von Bedeutung sind.

Von Interesse ist noch die Beobachtung, dass mit dem Vergärungsgrad der Grad der Klärung parallel geht.

Bei der zweiten angeführten Versuchsreihe war das an Paraffinwänden vergorene Bier schon am 4. April nach fünf Tagen klar, das an Holzwänden nach sechs Tagen, das an Pechwänden nach sieben Tagen, während das an Glaswänden vergorene Bier nach acht Tagen noch trübe war. Da die Extraktstoffe (Dextrin, Zucker usw.) die Suspension fein verteilter Stoffe sehr begünstigen[1]), ist wohl nicht ausgeschlossen, dass je geringer der Vergärungsgrad, je höher ihre Konzentration, um so geringer auch die Klärung ist. Ob die beobachteten Absetzgeschwindigkeiten der suspendierten Teilchen unter den gegebenen Extraktkonzentrationen sich noch so stark unterscheiden, können erst ausgedehntere Versuchsreihen lehren.

Das Ergebnis dieser Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen: viele am Bier und bei der Bierbereitung beobachteten Erscheinungen lassen sich aus Oberflächenwirkungen (Adsorption kolloidal gelöster Stoffe, Quellungswärme, Einfluss der Oberflächen auf Gasübersättigungen usw.) erklären.

---

[1]) Bredig, Anorg. Fermente, S. 29, — Lobry de Bruyn, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3069 ff.

Die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in *o*- und *p*-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl.

Von

Alph. Steger[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Nachdem früher festgestellt worden war[2]), dass die Reaktionen zwischen *o*- und *p*-Dinitrobenzol und Natriummethylat oder -äthylat, in den zwei Alkoholen gelöst, quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + NaOAlk = C_6H_4NO_2.OAlk + NaNO_2$$

verlaufen, habe ich diese einer dynamischen Untersuchung unterworfen.

Durch Titration lässt sich der Verlauf dieser vier Reaktionen messen; zu beachten ist dabei, dass mit einer schwachen Säure wie Essigsäure ($^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-norm.) titriert werden muss, da sonst salpetrige Säure entweichen kann.

Die Konzentrationen der erst in äquivalenten Mengen genommenen Substanzen waren ungefähr $^1/_{20}$-norm. Bei Anwendung der Formel für bimolekulare Reaktionen wurden bei 25, 35 und 45° sehr gute Konstanten erhalten (Zeit in Minuten).

	$NaOC_2H_5$.		$NaOCH_3$.	
	I. Ortho-	II. Para-	III. Ortho-	IV. Para-
25°	$k = 0{\cdot}0260$	0·211	0·0170	0·0442
35°	0·0786	0·707	0·0484	0·143
45°	0·233	2·21	0·139	0·474

[1]) Da von dieser und den zwei folgenden Arbeiten in dieser Zeitschrift seiner Zeit keine Referate erschienen sind, habe ich diese in Übereinstimmung mit Herrn Ostwald noch für diese Zeitschrift bearbeitet. Über die vierte Arbeit von Lulofs ist früher zwar wohl referiert (**42**, 246), doch wird darüber im Zusammenhang mit den andern noch etwas ausführlicher berichtet. Die Abhandlung Tijmstras wird zum ersten Male hier veröffentlicht.

Wegen Einzelheiten sei auf die ausführlichere Publikation: Recueil **18**, 13 (1899) und Dissertation, Amsterdam 1898, hingewiesen. *Lobry de Bruyn.*

[2]) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **13**, 106 (1894).

Die Kurven I bis IV sind mit Hilfe dieser Zahlen konstruiert; die Reaktion IV ist vergleichshalber zweimal aufgenommen.

Man ersieht aus diesen Zahlen und Kurven, dass das *p*-Dinitrobenzol bedeutend schneller sich umsetzt als sein Isomeres; auch ist für den ersten Körper das Verhältnis $NaOC_2H_5 : NaOCH_3$ grösser als für

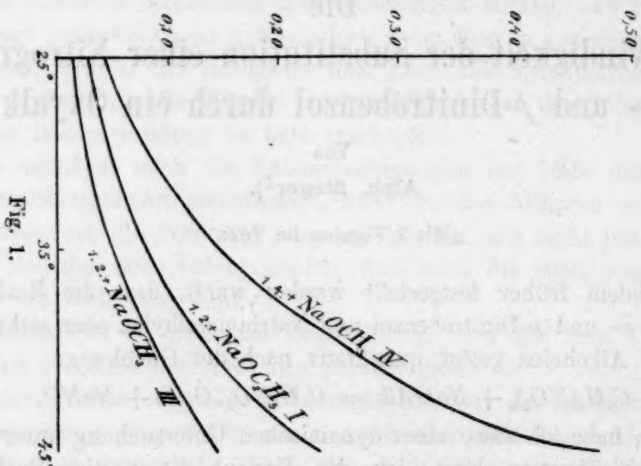


Fig. 1.

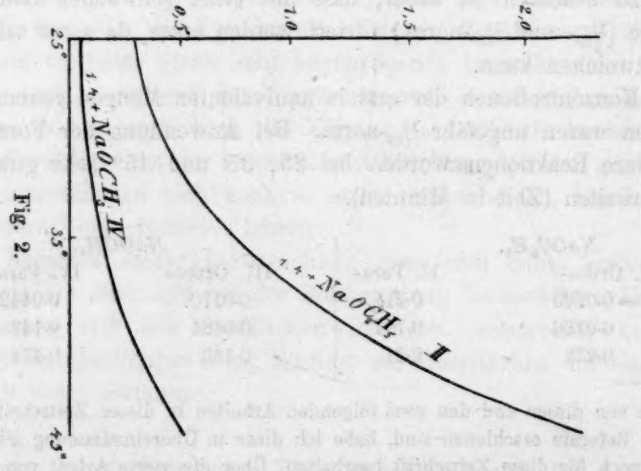


Fig. 2.

den letzten. Dass $NaOCH_3$ langsamer reagiert als $NaOC_2H_5$, ist längst bekannt und wird auch hier bestätigt; eigentümlich ist, dass das Verhältnis von Para- zu Orthodinitrobenzol für $NaOC_2H_5$ grösser ist als für $NaOCH_3$ (bei 25°; 8·1 und 2·6)[1]).

[1]) Etwas ähnliches fanden Hecht, Conrad und Brückner bei ihren Studien

Der nach der van't Hoffschen Formel berechnete Einfluss der Temperatur ist für das Paraisomer etwas grösser als für das Orthoisomer:

In Äthylalkohol	25—35°	Ortho-	1·93	Para-	2·10
	35—45°	„	1·99	„	2·10
in Methylalkohol	25—35°	„	1·95	„	2·09
	35—45°	„	1·93	„	2·13

Einfluss der Verdünnung. Gelegentlich ihrer ausgedehnten Untersuchung über die Ätherbildung, eine Reaktion, welche mit der von mir studierten ganz vergleichbar scheint, haben Hecht, Conrad und Brückner festgestellt, dass die Konstante (für die Umsetzung $CH_3J + NaOC_2H_5 = CH_3OC_2H_5 + NaJ$) mit zunehmender Verdünnung wächst, statt ihren Wert beizubehalten[1]).

Meine Versuche mit *o*-Dinitrobenzol haben nun ergeben, dass die Verdünnung auf die Schnelligkeit der Umsetzung mit $NaOC_2H_5$ und $NaOCH_3$ ohne Einfluss ist:

Konzentr.	$\pm 1/_{20}$-	$1/_{40}$-	$1/_{60}$-	$1/_{80}$-	$1/_{100}$-	Temp. 45°
$NaOC_2H_5$	$k = 0{\cdot}230$	0·229	0·229	0·229 und 0·231	0·229	
$NaOCH_3$	$k = 0{\cdot}1385$	0·140		0·139 und 0·142		

Einfluss eines Natriumsalzes. Hecht, Conrad und Brückner teilen mit[2]), dass die Anwesenheit eines Überschusses von NaJ auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung keinen Einfluss ausübt. Sie haben aber den Versuch mit einer halbnormalen, also ziemlich konzentrierten Lösung der zwei Substanzen ausgeführt. Bei Wiederholung der Versuche mit $\pm 1/_{20}$-norm. Lösungen habe ich bei der Ätherbildung eine deutliche Abnahme der Konstanten festgestellt[3]):

Ohne Zusatz von NaJ:	$k = 0{\cdot}165$ ($t = 25°$)
mit $\pm$ 0·005 Mol. NaJ auf 0·0175 Mol. CH_3J	151
„ 0·009 „ „ „ „ „ „	146
„ 0·020 „ „ „ „ „ „	138

Bei der Reaktion zwischen *o*-Dinitrobenzol und $NaOC_2H_5$ findet man nun einen derartigen Einfluss nicht. Dies geht schon aus der Wahrnehmung hervor, dass bei mehrern frühern Bestimmungen bei 25° in den letzten, zu einer Serie gehörigen Flaschen sich eine Kristall-

über die Ätherbildung. Das Verhältnis der Schnelligkeitskonstanten für $CH_3J : C_2H_5J$ war für $NaOC_2H_5$ 12·6, für $NaOCH_3$ 6·5 (Diese Zeitschr. **4**, 299. 1889).

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 289 (1890). Ich habe durch einige Versuche dieses Resultat bestätigt gefunden (Rec. trav. chim. loc. cit. S. 32).

[2]) Loc. cit. S. 290.

[3]) Durch einen Schreibfehler ist im Original (loc. cit. S. 35) eine Null in der ersten Dezimalen aufgeführt: diese muss gestrichen werden.

kruste von $NaNO_2$ gebildet hatte, ohne dass hierdurch der Reaktionskoeffizient beeinflusst wurde. Wurden überdies absichtlich $NaC_2H_3O_2$ und $NaNO_2$ zugefügt, so kamen doch dieselben Konstanten heraus; nämlich 0·0259, resp. 0·0259 statt 0·0260 (bei 25°).

Die Tatsache, dass bei der Ätherbildung die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung wächst, kombiniert mit der Wahrnehmung, dass durch zugefügtes NaJ die Konstante zurückgedrängt wird, lässt die Annahme wahrscheinlich erscheinen, dass die Ätherbildung eine Reaktion ist, woran Ionen teilnehmen[1]).

Beim *o*-Dinitrobenzol liegt nun die Sache anders. Die Umsetzung $C_6H_4(NO_2)_2 + NaOC_2H_5 = C_6H_4NO_2.OC_2H_5 + NaNO_2$ lässt weder einen Einfluss der Verdünnung, noch denjenigen eines im voraus zugefügten *Na*-Salzes erkennen. Die Umsetzung des *o*-Dinitrobenzols scheint durch die elektrolytische Dissoziation des Alkoholats nicht beeinflusst zu werden. Die anscheinend einfache Substitution einer Nitrogruppe durch Oxyalkyl erscheint also noch nicht vollständig aufgeklärt.

---

[1]) Man sehe über eine mögliche Auffassung des Mechanismus der Ätherbildung eine demnächst erscheinende Notiz. *L. d. B.*

Amsterdam, Organ.-chem. Laboratorium der Universität.

Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in *o*-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl.

Von

C. A. Lobry de Bruyn und Alph. Steger.

(Mit 1 Figur im Text.)

Da durch mehrere Arbeiten bekannt ist, dass geringe Quantitäten Wasser auf die Eigenschaften von Methyl- und Äthylalkohol einen nicht unbedeutenden Einfluss ausüben, haben wir für die Reaktion zwischen $o\text{-}C_6H_4(NO_2)^2$ und Alkoholat in den zwei Alkoholen als Lösungsmittel diesen Einfluss untersucht[1]). Es versprach dieses Studium möglicherweise auch eine gewisse Einsicht in die Verteilungsweise von *Na* zwischen Wasser und Alkohol.

Da beim Anfang der Versuche sich herausstellte, dass unerwarteterweise auch mit 10—15 % Wasser Koeffizienten erhalten wurden, welche sehr gute Konstanten waren, sind die Versuche bis zur Grenze, welche die stets abnehmende Löslichkeit des *o*-Dinitrobenzols stellte, ausgedehnt, d. h. bis zu Wasser-Alkoholmischungen von 50 Gewichtsprozenten.

Da beim Gebrauch von mit 10—50 % Wasser verdünnten Alkoholen sich merkbare, wiewohl sehr geringe Mengen Nitrophenolkalium (nach der Reaktion $C_6H_4(NO_2)_2 + 2\,NaOH = C_6H_4.NO_2.OK + NaNO_2 + H_2O$) bildeten, wurde die Quantität dieses Körpers ebenfalls bestimmt. Solches gelang sehr scharf auf kolorimetrischem Wege.

Folgende Resultate (die k berechnet nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung, Zeit in Minuten) wurden erhalten:

	Äthylalkohol	Methylalkohol
100%	$k = 0{\cdot}0260$	0·0169
98	0·0240	0·0172
96	0·0225	
94	0·0211	

[1]) Wegen Einzelheiten sei auf die ausführlichere Publikation: Rec. trav. chim. (1899) **18**, 41 hingewiesen.

	Äthylalkohol	Methylalkohol
92	0·0198	
90	0·0189	0·0182
80	0·0153	0·0195
70	0·0124	0·0209
60	0·0112	0·0225
50	0·0104	0·0249

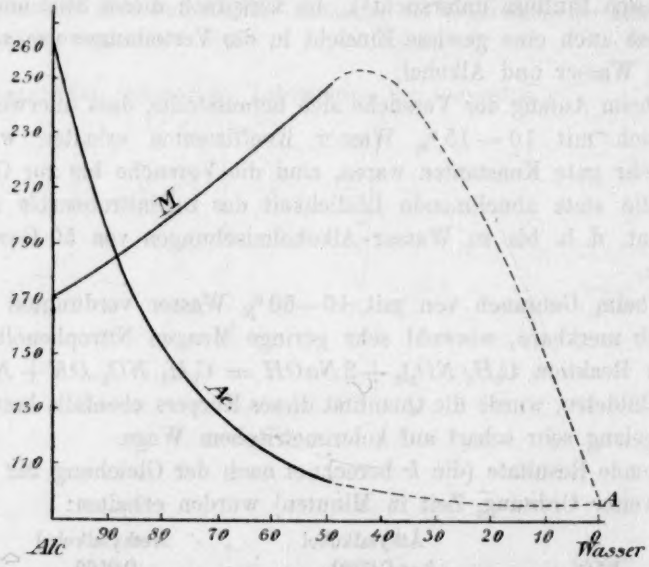
Ein Mol. Nitrophenol hatte sich gebildet:

in Äthylalkohol von	90	80	70	60	50%
auf	51	35	27	24·5	21 Mol.

Nitrophenetol. Für Methylalkohol ist die Quantität an gebildetem Nitrophenol ungefähr sechs- bis siebenmal geringer als beim Äthylalkohol.

Bewiesen wurde, dass während des Verlaufs eines Versuches das Verhältnis zwischen den zwei Reaktionsprodukten konstant blieb.

Bei den Versuchen in Äthylalkohol-Wassermischungen ist ein geringes Herabfallen der Konstanten beim Fortschreiten der Umsetzung merkbar, dadurch verursacht, dass das in geringer Quantität gebildete



Nitrophenol zwei Mol. der Base der Reaktion entzieht. Doch dürfen die gefundenen Zahlen als genügend konstant betrachtet werden. In Methylalkohol-Wasser wird so wenig Nitrophenol gebildet, dass die Konstanten auch in 50%iger Mischung vollkommen befriedigend sind.

Aus den gegebenen Zahlen (siehe die Kurven) geht hervor, dass

eigentümlicherweise die Konstanten für Äthylalkohol-Wasser regelmässig sinken, für Methylalkohol-Wasser aber ansteigen.

Es war sehr zu bedauern, dass die geringe Löslichkeit des *o*-Dinitrobenzols in noch verdünntern Alkoholen der Fortsetzung der Versuche ein Ende gesetzt hat. Die zwei Kurven hätten sich doch notwendigerweise in dem Punkte, welcher zu dem für die Reaktion $C_6H_4(NO_2)_2 + NaOH = C_6H_4NO_2.OH + NaNO_2$ geltenden Konstanten gehört, begegnen müssen. Der Verlauf der Kurve für Äthylalkohol-Wasser macht es wahrscheinlich, dass dieser Punkt ungefähr bei *A* liegen wird[1]).

Doch sind noch einige Versuche mit verdünntern Alkoholen derart ausgeführt, dass das *o*-Dinitrobenzol mit der äquivalenten Menge der Base in den verdünntern Alkoholen bis zum Verschwinden des Dinitrokörpers gekocht und dann die Quantität des gebildeten *o*-Nitroanisols, resp. -phenetols gewogen wurde.

Methylalkohol	Siedepunkt	Zeit	Gewicht des Dinitrobenzols	Oxyalkyls	pro 100
40%	81°	± 8 Stdn.	3·03 g	2·7 g	± 96
20	89	8	3·01	2·4	88
10	94	16	3	2·0	70
Äthylalkohol:					
40%	86°	± 8 Stdn.	3·2 g	2·0 g	± 63
20	92	16	3·3	1·15	35

Man sieht also, dass selbst mit einer Wasser-Methylalkoholmischung, welche nur 10% Methylalkohol enthält, noch 70% des Dinitrobenzols in Dinitroanisol übergeführt wird.

Über den Schluss, welcher aus diesen Versuchen hinsichtlich der Verteilung des Natriums zwischen Wasser und den Alkoholen gezogen werden kann, wird im folgenden Referat näher zurückgekommen.

[1]) Siehe folgende Abhandlung.

Amsterdam, Organ.-chem. Laboratorium der Universität

Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung. Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl-, bzw. Äthylalkohol.

Von

C. A. Lobry de Bruyn und **Alph. Steger.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die in der vorigen Notiz mitgeteilten Resultate liessen es erwünscht erscheinen, eine Reaktion aufzusuchen, wofür die Umsetzung mit einem Alkoholat sich über das ganze Gebiet Alkohol-Wasser, also bis zum Natron, verfolgen liesse. Es hat sich herausgestellt, dass die Ätherbildung aus CH_3J sich dazu eignet; dieses Jodid löst sich nämlich auch in Wasser noch dermassen (10—15 g pr. Liter), dass eine Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit mit $NaOH$ noch möglich war. Mit C_2H_5J kann man nicht weiter kommen, als bis zu Gemischen mit 30% Äthyl- und 40% Methylalkohol.

Die Resultate der vier Versuchsreihen sind in der Tabelle und den damit konstruierten Kurven niedergelegt[1]). Bemerkt sei, dass die in jedem einzelnen Versuch gefundenen Koeffizienten im allgemeinen befriedigende Konstanz ergeben haben.

Die Schwankungen, welche bei den Versuchen mit Alkohol-Wassergemischen, welche viel Wasser enthielten, dann und wann auftraten, sind möglicherweise dem Umstand zuzuschreiben, dass das in diesen Mischungen wenig lösliche CH_3J, wie sich später herausstellte, in nicht unbedeutender Menge im Dampfraum der Flaschen anwesend war, so dass die in Lösung befindliche aktive Masse ihre Konzentration in unkontrollierbarer Weise etwas geändert haben muss[2]).

---

[1]) Wegen Einzelheiten sei auf die ausführlichere Publikation: Rec. trav. chim. **18, 311** (1899) hingewiesen.

[2]) Es kann auch durch eine von der Bildung des NaJ herrührende geringe Änderung der elektrolytischen Dissoziation die Konzentration der aktiven Massen sich etwas modifizieren (siehe hierüber eine spätere Notiz).

Absoluter Alkohol	I. $CH_3J + NaOC_2H_5$	II. $CH_3J + NaOCH_3$	III. $C_2H_5J + NaOC_2H_5$	IV. $C_2H_5J + NaOCH_3$
	$k =$ 0·189	0·032	0·0168	0·00525
90%	0·155	0·038	0·0150	0·0068
80	0·120	0·0415	0·0120	0·0079
70	0·087	0·0435	0·0105	0·0096
60	0·066	0·041	0·0086	0·0096
50	0·046	0·039	0·0070	0·0098
40	0·034	0·029	0·0060	0·0098
30	0·023	0·021	0·0052	
20	0·011	0·014		
10	0·0062 {0·0061 / 0·0062}	0·0082		
Wasser	0·0040 {0·0038 / 0·0042}	0·0040		

Temperatur 25°; Zeit in Minuten; k nach der Formel für Reaktionen 2. Ordnung berechnet.

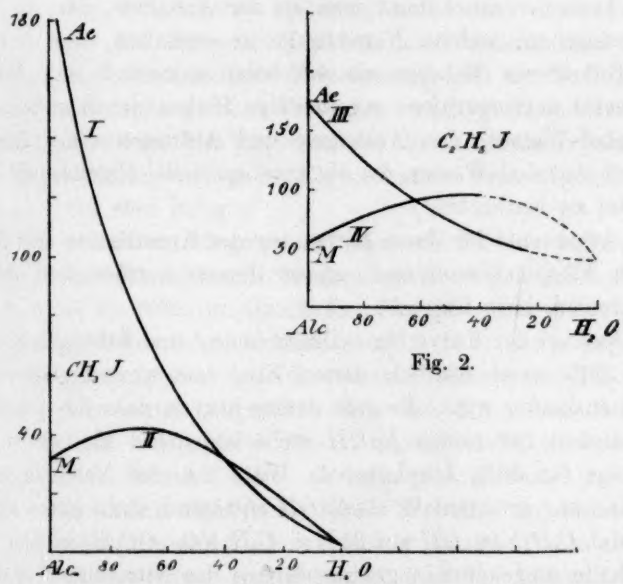


Fig. 2.

Fig. 1.

Man sieht, dass auch hier, wie beim *o*-Dinitrobenzol, der Zusatz von Wasser zum Äthylalkohol die Konstanten regelmässig sinken lässt, indem beim Methylalkohol dieser Zusatz erst ein Ansteigen hervorruft. Dass nun für eine Methylalkohol-Wassermischung, welche 30% Wasser enthält, ein Maximum der Reaktionsschnelligkeit auftritt, ist ein interessantes Resultat dieser Versuche. Man darf nun annehmen, dass auch die Kurve für *o*-Dinitrobenzol (siehe die vorhergehende Notiz) und

diejenige für C_2H_5J durch einen Maximumpunkt oder -trajekt hindurchgeht. Für das Chlordinitrobenzol 1, 2, 4 (siehe folgende Notiz) ist solches übrigens ebenfalls bewiesen.

Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Äthyl-, resp. Methylalkohol.

Die Versuche über die Substitutionsgeschwindigkeiten von *o*-Dinitrobenzol- und CH_3J, resp. C_2H_5J in Alkohol-Wassermischungen, worin Natrium gelöst worden ist, erlauben nun, wie uns scheint, einen Schluss über die Natur dieser letzten Lösungen. Dass (sehr gute oder jedenfalls befriedigende) Reaktionskonstanten auch bei Anwesenheit von sehr viel Wasser bestehen bleiben, wurde a priori nicht erwartet und hat uns auch sehr frappiert. Wenn man die Möglichkeiten diskutiert, welche das Auftreten von Konstanten, auch bei grösserm Wassergehalt erklären können, dann kommt man zu der Annahme, dass in Alkohol-Wassergemischen, welche Natrium gelöst enthalten, der bei weitem grösste Teil dieses Metalles als Alkoholat anwesend ist. Das durch Wasserzusatz hervorgerufene regelmässige Sinken der Konstanten beim Äthylalkohol-Wasser, das Ansteigen und Auftreten eines Maximums beim Methylalkohol-Wasser, ist als eine spezielle Eigenschaft der Lösungsmittel zu betrachten[1]).

Die Argumente für diese Auffassung der Konstitution der Natriumlösung in Alkohol-Wasser sind, ausser diesem Fortbestehen der Reaktionskonstanten, kurz folgende.

Der Verlauf der Kurve für *o*-Dinitrobenzol und Äthylalkohol-Wasser (siehe S. 322) weist deutlich darauf hin, dass sie ungefähr bei dem Punkt *A* auslaufen wird. Es geht daraus hervor, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit für reines $NaOH$ nicht bedeutend kleiner sein wird, als diejenige für 50% Äthylalkohol. Wäre nun das Natrium in dieser letzten Mischung grösstenteils als $NaOH$ anwesend, dann hätte sich nicht nur ein Mol. $C_6H_4NO_2.OH$ auf 21 Mol. $C_6H_4NO_2.OC_2H_5$ bilden können, sondern hätte umgekehrt in grösster Menge das Nitrophenol sich bilden müssen. Die Resultate der Versuche mit noch verdünntern Alkoholen und Dinitrobenzol bei Siedetemperatur stützen diese Auffassung.

Auch für die Ätherbildung aus C_2H_5J und $NaOC_2H_5$ gilt dieselbe Betrachtung. Ein besonderer Versuch hat uns gezeigt, dass beim Stehenlassen bei 25° während acht Tagen von 32 g C_2H_5J in $^1/_2$ Liter Äthyl-

[1]) Dr. Tijmstra hat eine Erklärung für das Auftreten dieses Reaktionsmaximums bei Methylalkohol-Wasser zu geben versucht (siehe Diese Zeitschr. 49, 363. 1904) und eine spätere Notiz).

alkohol von 50%, welche 5 g (1 Atom) *Na* gelöst enthielt, ± 11·5 g Äther durch Fraktionieren erhalten wurde, indem 32° C_2H_5J mit 15·5 g Äther korrespondieren. Auch der Gang der Kurve III zeigt deutlich, dass die Reaktionskonstante für 50% Äthylalkohol nicht erheblich grösser sein kann, als für Wasser (*NaOH*).

Die bekannte Schotten-Baumannsche Reaktion und die Wahrnehmung von Henriques[1]), dass bei der Verseifung von Fetten mit alkoholischer Lauge die fettsauren Äthylester und nicht die Seifen in erster Linie sich bilden, weisen ebenfalls darauf hin, dass Alkohol enthaltende Lauge dieses grösstenteils als Alkoholat enthält.

Dass mehrwertige Alkohole, also auch die Zucker, sehr schwach „saure" Eigenschaften zeigen, ist längst bekannt und durch einige physikalisch-chemische Untersuchungen aus der letzten Zeit bestätigt. Aus unsern Versuchen geht hervor, dass diese, dem *NaOH* gegenüber, auch bei Methyl- und Äthylalkohol auftreten, und zwar bei ersterm in höherm Grade, als bei letzterm. Die bekannte Tatsache, dass $NaOCH_3$ c. p. langsamer zu Umsetzungen Veranlassung gibt als $NaOC_2H_5$, steht hiermit im Zusammenhang. Nach Versuchen von Conrad und Brückner[1]) wirkt $NaOC_6H_5$ wieder viel langsamer als die Alkoholate; beim Phenol treten bekanntlich schwach saure Eigenschaften, auch gegenüber Lackmus, schon deutlicher zutage.

Endlich sei darauf hingewiesen, dass die Zahlen, welche bei der Umsetzung von *o*-Dinitrobenzol in den verschiedenen Alkohol-Wassermischungen für die relativen Quantitäten Nitrophenol und Nitrophenetol, resp. -anisol gefunden worden sind (siehe S. 322), auch ungefähr das Verhältnis angeben, worin das *Na* zwischen Wasser und dem Alkohol verteilt ist. Wir sagen „ungefähr", denn die gefundenen Zahlen sind abhängig von der unbekannten Reaktionsgeschwindigkeit vom System *o*-Dinitrobenzol + Natron. Hätte es eine gute Methode gegeben, um quantitativ die Äther $C_2H_5OCH_3$ und CH_3OCH_3 zu bestimmen, so hätten die Verteilungszahlen etwas genauer bestimmt werden können. Zwar wird stillschweigend angenommen, dass die Änderung der Geschwindigkeiten mit der Zusammensetzung der Lösungsmittel für beide Reaktionen ungefähr dieselbe ist, was tatsächlich wohl nicht der Fall sein wird; doch wird diese Ungleichheit der Änderung, falls sie in erheblichem Masse besteht, sich doch erst bei den Alkohol-Wassergemischen, welche viel Wasser enthalten, fühlbar machen, da erst dann die Quantität des anwesenden Natrons einigermassen bedeutend wird. Eine Aus-

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 274 (1891).

dehnung von Versuchen dieser Art auf derartige wenig Alkohol enthaltenden Mischungen bleibt immer noch erwünscht.

Wiewohl wir wissen, dass die hier gegebene Vorstellung nicht in jeder Hinsicht befriedigend ist, so ziehen wir sie doch derjenigen vor, welche von der Annahme ausgeht, dass Wasser, dem Natriumalkoholat zugefügt, den grössten Teil des Metalles als Natron bindet. Denn es muss dann angenommen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des $NaOH$ gegenüber derjenigen des $NaOC_2H_5$, resp. $NaOCH_3$ sehr klein ist, indem dann fortwährend neues Alkoholat momentan nach der Gleichung: $NaOH + HOCH_3 = NaOCH_3 + H_2O$ neu entsteht. Dies ist nun, wie unsere Versuche gezeigt haben, durchaus nicht der Fall.

Amsterdam, Organ.-chem. Laboratorium der Universität.

Die Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols.

Von

P. K. Lulofs.

(Mit 1 Figur im Text.)

Mit Hinsicht auf die von Steger beim *o*- und *p*-Dinitrobenzol erhaltenen Resultate erschien es erwünscht, ebenfalls die Substitutionsschnelligkeit am Benzolkern haftender Gruppen oder Atome zu messen. Es erwiesen sich dazu die Dinitrohalogenbenzole: 4, 2, 1, sehr geeignet[1]). Bekanntlich kann das Halogen dieser Substanzen leicht gegen verschiedene Gruppen ausgetauscht werden; auch folgt aus den vergleichenden Untersuchungen von Körner, dass das Chlordinitrobenzol am leichtesten, das Joddinitrobenzol dagegen am schwersten zur Substitution gegen NH_2 neigt.

Da bewiesen wurde, dass mit $NaOCH_3$ und $NaOC_2H_5$ das Halogenatom quantitativ ausgetauscht wurde, habe ich mit diesen zwei Alkoholaten, in den korrespondierenden Alkoholen gelöst, gearbeitet. Der Einfluss der Konzentrationsänderung, der Gegenwart eines Halogensalzes und der Verdünnung mit Wasser, wurde ebenfalls in einigen Fällen bestimmt. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Messungen; die Reaktionen gehorchen der Formel zweiter Ordnung; Temperatur $= 15^0$, Zeit in Minuten.

$C_6H_3(NO_2)_2Cl$, Äthylalkohol:

	Konz. $\pm$ 0·05-n.	Konz. $\pm$ 0·03-n.	Konz. $\pm$ 0·01-n.
100%	$k = 2{\cdot}94$	3·26	3·56
95·3	2·64	2·85	3·24
89·5	2·30	2·52	2·63
84·2	2·03	2·13	2·39
81·5	1·98	2·06	2·21
71·5		1·64	1·73
61·6			1·34

[1]) Wegen Einzelheiten sei auf die ausführlichere Publikation: Rec. trav. chim. 20, 292 (1901) und Dissertation Amsterdam 1901 hingewiesen.

$C_6H_3(NO_2)_2Cl$, Methylalkohol:

	Konz. $\pm$ 0·05-n.	Konz. $\pm$ 0·03-n.	Konz. $\pm$ 0·01-n.
100%	1·10	1·14	1·18
90·3%	1·20	1·21	1·28
88	1·23	1·24	1·34
79·5	1·33	1·36	1·39
76	1·35	1·35	1·41
62			1·38
59·4			1·30

$C_6H_3(NO_2)_2Br$, Äthylalkohol:

100%	1·88	2·04	2·33
93·6	1·71	1·75	1·99
85·9	1·42	1·46	1·58
79·4	1·22	1·25	1·43
74·1		1·11	1·16

Diese Versuche mit Bromdinitrobenzol wurden für eine Konzentration $\pm$ 0·03-n. (eine andere als obenstehende) und unter Zugabe von Natriumazetat, resp. Natriumbromid wiederholt. Ersteres Salz hatte keinen merkbaren Einfluss, letzteres wohl, besonders in Alkohol-Wassermischungen.

Äthylalkohol	Ohne *NaBr*	Mit *NaBr*	
		$\pm$ 1/8 Mol	$\pm$ 1 1/2 Mol
100%	$k = 1·95$	1·92	
93·6	1·77	1·64	1·58
85·2	1·33	1·02	
78·7	1·18	0·87	

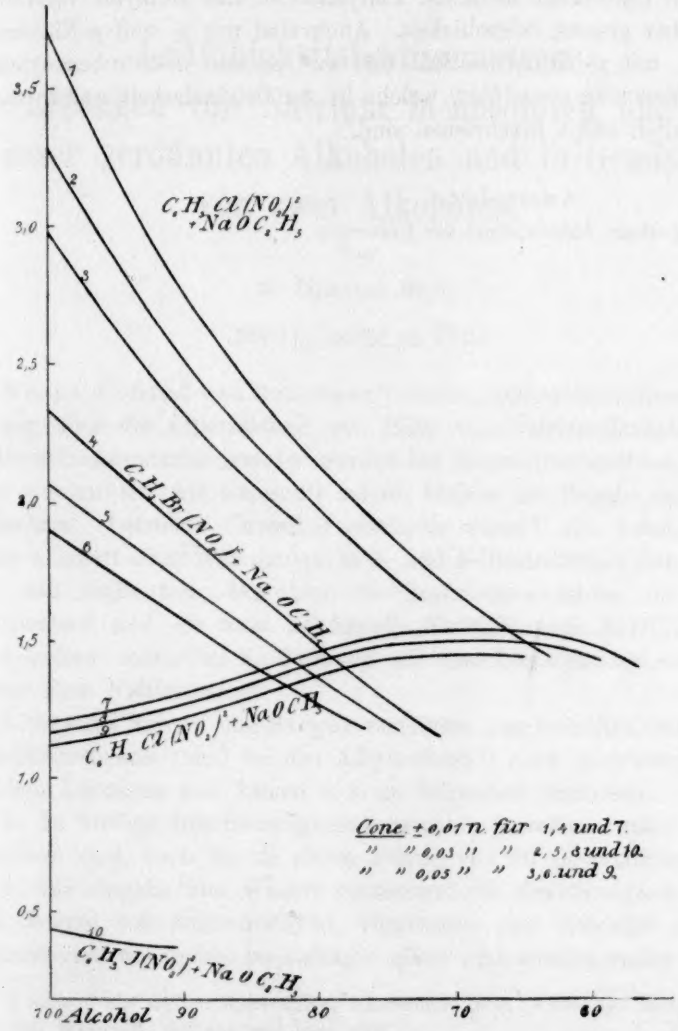
$C_6H_3(NO_2)_2Br + NaOCH_3$ gab bei 15°, Konzentration $\pm$ 0·05-norm., $k = 0·81$.

$C_6H_3(NO_2)_2J + NaOC_2H_5$ gab bei 15°, Konzentration $\pm$ 0·03-norm., für Alkohol von 100%, $k = 0·455$; Alkohol von 89·2%, $k = 0·431$.

Die nebenstehenden Kurven sind mit Hilfe der Tabellen konstruiert.

Auf folgende Schlüsse sei besonders hingewiesen. Chlor wird am schnellsten, Jod am langsamsten gegen Oxyalkyl ausgetauscht; bekanntlich besteht bei den Alkylhalogenen ein umgekehrtes Verhalten. Auch hier wirkt Äthylat schneller als Methylat. Ebenso wie bei der Ätherbildung (nach Hecht, Conrad und Brückner und nach Stegers Versuche) wachsen die Reaktionskonstanten mit der Abnahme der Konzentration. Zusatz von *NaBr* verlangsamt die Reaktion, besonders in Alkohol-Wassermischungen (diejenige von Natriumazetat aber nicht merkbar). Wasserzusatz verursacht bei Äthylalkohol als Lösungsmittel ein stetiges Fallen der übrigens konstant bleibenden Koeffizienten (Kurven 1—6), bei Methylalkohol findet erst ein Anwachsen statt, nachher eine Abnahme, ein Resultat, welches sich an das von Lobry de Bruyn und

Steger erhaltene anschliesst[1]). Der Wasserzusatz hat auf die Konstanten des Chlordinitrobenzols den grössten Einfluss, auf diejenige des Joddinitrobenzols den kleinsten (Kurven 2, 5 und 10).



Die Substitution des Halogens in Halogendinitrobenzolen durch Oxyalkyl ist ebenso wie diejenige der Nitrogruppe im *o*-Dinitrobenzol eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeit der ersteren wird aber

[1]) Siehe Diese Zeitschr. **49**, 322 (1904).

durch Konzentrationsverminderung vergrössert, durch Anwesenheit eines Halogensalzes (*NaBr*) verlangsamt; letztere Umsetzung ist von beiden Faktoren vollkommen unabhängig.

Die Umsetzung zwischen Pikrylchlorid und Methylat verläuft mit unmessbar grosser Schnelligkeit. Auch sind mit *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid, mit *p*-Nitrobenzonitril und mit *p*- und *m*-Nitrobenzoylchlorid einige Versuche ausgeführt, welche in der Originalarbeit und in meiner Dissertation näher beschrieben sind.

Amsterdam,
Org.-chem. Laboratorium der Universität.

Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen.

Von

S. Tijmstra Bz.[1])

(Mit 11 Figuren im Text.)

Hecht, Conrad und Brückner[2]) fanden, gelegentlich ihrer Untersuchung über die Ätherbildung, mit Hilfe von Natriumalkoholat, dass die Reaktionskonstanten grösser werden bei Konzentrationsabnahme, dagegen werden sie, wie Steger[3]) zeigte, kleiner bei Zugabe eines Natriumsalzes. Letzterer Chemiker studierte weiter[4]) die Substitutionsgeschwindigkeit einer Nitrogruppe in *o*- und *p*-Dinitrobenzol durch Oxyalkyl und stellte fest, dass hier die Reaktionskonstanten für das *o*-Dinitrobenzol und die zwei Alkoholate $NaOCH_3$ und $NaOC_2H_5$ sich nicht ändern, weder bei Verdünnung mit dem Lösungsmittel, noch bei Zugabe eines Natriumsalzes.

Lobry de Bruyn und Steger verfolgten den Substitutionsvorgang bei *o*-Dinitrobenzol[5]) und bei den Alkyljodiden[6]) auch in wässerig-alkoholischen Lösungen und kamen u. a. zu folgenden Schlüssen:

1. Es bleiben Geschwindigkeitskonstanten bestehen, wenn Wasser zugegeben wird, auch bis zu einem Betrag von 50 Gewichtsprozenten.

2. Die Zugabe von Wasser verkleinert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Natriumäthylat, vergrössert aber diejenige von Natriummethylat, wenigstens im Anfange; später wird letztere wieder kleiner.

[1]) Auszug aus meiner Dissertation, Amsterdam 1903. Vorläufige Mitteilung in Akad. van Wetensch., Sitzung von Juni 1903.

[2]) Diese Zeitschr. **5**, 289 (1890).

[3]) Rec. trav. chim. **18**, 13. Dissert. Amsterdam 1898, 63. Siehe Diese Zeitschrift **49**, 319 (1904).

[4]) Rec. trav. chim. **18**, 13.

[5]) Rec. trav. chim. **18**, 41.

[6]) Rec. trav. chim. **18**, 311.

3. Die Wasser-Alkoholgemische, worin Natrium gelöst ist, enthalten noch die Alkoholate und nur Spuren oder sehr wenig Natriumhydroxyd (siehe Seite 326).

Etwa drei Jahre später untersuchte Lulofs[1]) die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlor-, (Brom- und Jod-)dinitrobenzol (1. 2. 4.) und studierte den Einfluss der Verdünnung sowohl mit absolutem als auch mit wässerigem Alkohol. Es zeigte sich, dass die Reaktionskonstanten hier wohl den Einfluss der Konzentration empfinden, was bei den Versuchen Stegers nicht der Fall war; bei Verkleinerung der Konzentration steigt die Konstante; Zugabe eines Salzes mit gleichnamigem Ion, z. B. *NaBr*, verkleinert sie sowohl in absolutem als auch in wässerigem Äthylalkohol. Auch hier war wieder der Einfluss des Wassers derartig, dass bei Äthylalkohol eine Erniedrigung der Konstante auftrat, während bei Methylalkohol erst eine Erhöhung und später, bei Zugabe von immer mehr Wasser, eine Erniedrigung sich zeigte.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen wusste man damals nicht zu geben, und die Autoren hegten die Vermutung, eine Untersuchung über die Leitfähigkeit von Natriumäthylat und -methylat im Alkohol-Wassergemische würde hierin Klarheit bringen können.

Ich fasste deshalb den Entschluss, diese Untersuchung durchzuführen, obgleich ich fürchtete, dass dieses Studium nicht ausreichen würde, die genannten obwaltenden Eigentümlichkeiten aufzuklären, und dass es nötig sein würde, auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu bestimmen. Allein, welches auch das Resultat der Messungen sein möchte, jedenfalls würde ein Beitrag geliefert sein zu unserer zurzeit noch recht lückenhaften Kenntnis über die Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen, speziell in Lösungen, worin das Lösungsmittel selbst ein Gemisch zweier Flüssigkeiten ist.

Von den vielen hier auftretenden „Unregelmässigkeiten" mögen nur die folgenden kurz erwähnt werden.

Während in wässerigen Lösungen die molekulare Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung immer wächst, trifft dies nicht immer zu bei andern Lösungen, was für alkoholische Lösungen zum ersten Male von Kerler[2]) konstatiert wurde: „Worauf ..... die Eigentümlichkeit beruht, dass sich die molekulare Leitfähigkeit in Äthylalkohol mit zunehmender Verdünnung nicht immer wie bei Wasser einem Maximalwert nähert, sondern mitunter sogar wieder zurückgeht, muss vorerst unentschieden bleiben."

[1]) Dissert. Amsterdam 1901. — Rec. trav. chim. **20**, 292; siehe Diese Zeitschr. **49**, 329 (1904). [2]) Dissert. Erlangen 1894.

Auch in Gemischen zweier Lösungsmittel treten Merkwürdigkeiten auf, wie z. B. Kerler[1]), Carrara[2]), Zelinsky und Krapiwin[3]) und Cohen[4]) fanden. So fand Cohen, dass die molekulare Leitfähigkeit von Jodkalium in einer äthylalkoholischen Lösung durch Ersetzung eines Teils des Alkohols durch Wasser sowohl erhöht als erniedrigt werden kann; dies hängt ab von der Konzentration des Salzes und des Alkohols in der ursprünglichen Lösung.

Bei allen oben genannten Autoren ist die gelöste Substanz immer indifferent gegenüber dem Lösungsmittel. Nur bei Carrara findet, gleich wie bei meinen Versuchen, eine Wechselwirkung statt zwischen Alkoholat und Wasser. Diese Komplikation, in gewisser Hinsicht unerwünscht, ist aber gerade die Ursache, dass es mir, wie mir scheint, gelungen ist, das Auftreten des Minimums in die Leitfähigkeitskurven für methylalkoholische Lösungen zu erklären.

Materialien.

Das gebrauchte Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 1{\cdot}3 \,.\, 10^{-6}$ reziproke Ohm bei 18°.

Das spezifische Gewicht, S. G., des angewandten Äthylalkohols war 0·79061 bei 20°; $\varkappa = 3 \,.\, 10^{-7}$ bei 18°.

Für Methylalkohol war S. G. = 0·79326 und $\varkappa = 4{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ (18°). Der von Kahlbaum bezogene Methylalkohol Nr. 1 war fast völlig wasserfrei. Um ihn zu entwässern, wurde $CuSO_4$ gebraucht; er besass aber einen viel zu geringen Widerstand; dieser vergrösserte sich nach einmaligem Überdestillieren über glaziale Phosphorsäure bis zum angegebenen Werte.

Instrumente und Arbeitsmethode.

Die Anordnung der Apparate war die nach der Methode von Ostwald-Kohlrausch übliche, mit Wechselstrom und Telephon. Nur das Widerstandsgefäss war von etwas geänderter Gestalt (siehe Fig. 1 und 2). Oben war es breiter als unten und konnte so, ohne Kautschukring oder dergleichen, in ein rundes Loch, welches in ein über den Thermostat gelegtes hölzernes Brettchen gebohrt war, gehängt werden.

Die Elektroden, aus schwerem Platinblech, konnten nicht stark platiniert werden, weil die Alkoholate durch Platinschwarz stark absor-

[1]) Dissert. Erlangen 1894.
[2]) Gazz. Chim. Ital. **24**, II, 504.
[3]) Diese Zeitschr. **21**, 35 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. **25**, 1 (1898).

biert werden. Ich machte deshalb die Elektroden durch Reiben mit feinstem Amarilpapier rauh; die Oberfläche wurde also, gleich wie beim Platinieren, vergrössert, und es genügte jetzt, zur Erzielung eines guten Minimums im Telephon, eine äusserst schwache Platinierung, welche nur eine halbe Minute dauerte. Merkbare Absorption trat jetzt nicht ein. Die Röhrchen, welche die Elektroden tragen, sind in dem Deckel B mit Fischleim fest gemacht; Siegellack ist nicht zu gebrauchen, da er von Alkoholdämpfen angegriffen wird. Im Deckel B sind noch zwei Öffnungen gebohrt (in Fig. 1 nicht gezeichnet), welche zur Aufnahme der Pipette dienen und verschlossen werden können mittels kleiner Kautschukstopfen. Über den zwischen a und b festgelegten Gummirand passt der Deckel genau.

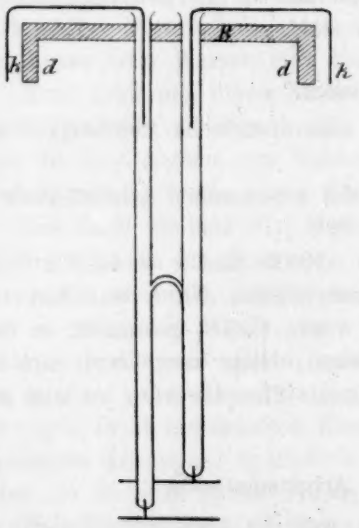


Fig. 1.

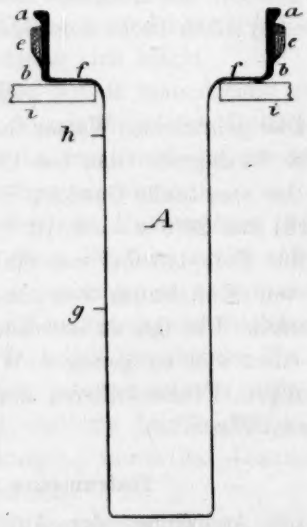


Fig. 2.

Die Thermostatflüssigkeit war Mineralöl; bei der gewöhnlichen Form des Gefässes gibt sein Gebrauch zu schmutzigem Arbeiten Anlass. Durch obige Abänderung war diesem Übel abgeholfen.

Es wurde aus einer sehr genauen Bürette 20 ccm der betreffenden Lösung in das Widerstandsgefäss eingelassen, der Widerstand bestimmt und mittels zwei Pipetten die verschiedenen Verdünnungen hergestellt. Es sei besonders darauf hingewiesen, dass absichtlich ausgeführte Versuche bewiesen haben, dass für jedes Alkohol-Wassergemisch die Einfüllpipette neu geeicht werden muss. Die Marke verschiebt sich nämlich bei Änderung des Prozentgehaltes des Wassers nicht unbedeutend;

die Fehler, welche sonst gemacht werden können, dürfen nicht vernachlässigt werden, da sie bei den hohen Verdünnungen sich summieren und zu recht grossen Abweichungen Anlass geben würden. Es folgen hierunter die Figuren, welche graphisch die Änderung darstellen der Höhe der Marke mit der Änderung des Prozentgehaltes; als Ordinate ist die Höhe der Marke in Millimetern eingetragen.

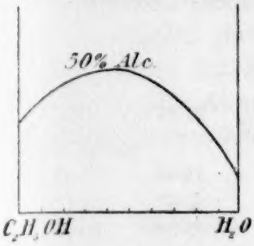


Fig. 3.

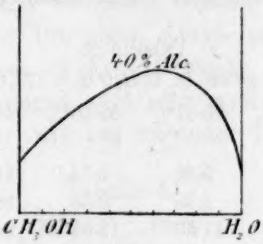


Fig. 4.

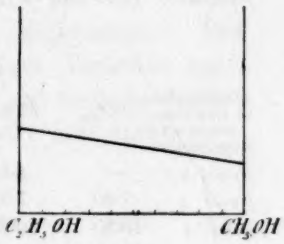


Fig. 5.

Die ursprünglichen Lösungen waren alle immer fast normal; sie wurden titriert mit $^1/_2$-norm. Bernsteinsäure. In den Tabellen sind aufgenommen die Werte $\mu_{v=1}$, $\mu_{v=2}$, . . . $\mu_{v=512}$, also die interpolierten Werte der molekularen Leitfähigkeiten für genau $^1/_1$-, $^1/_2$- . . . $^1/_{512}$-norm. Lösungen.

Tabelle 1.

Na gelöst in $C_2H_5OH + H_2O$.

Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten	99·44	96·54	89·93	87·87	86·5	78·83	70·4	48·18	25·14	10·7%
$\mu_v = 1$	—	5·32	6·66	7·36	7·58	11·42	15·15	35·15	70·05	109·4
$\mu_v = 2$	7·60	8·92	10·94	11·56	12·12	16·87	21·55	43·59	80·98	124·7
$\mu_v = 4$	10·30	11·99	14·81	15·60	16·31	21·65	26·65	49·72	89·08	134·6
$\mu_v = 8$	12·95	14·99	18·33	19·22	19·97	25·71	30·70	54·16	94·62	141·8
$\mu_v = 16$	15·79	17·95	21·59	22·56	23·29	29·30	34·19	58·07	99·80	147·5
$\mu_v = 32$	18·92	21·21	24·73	25·74	26·49	32·56	37·11	61·34	103·4	152·3
$\mu_v = 64$	22·18	24·53	27·97	28·85	29·52	35·57	39·67	63·68	107·2	156·0
$\mu_v = 128$	25·41	27·78	30·77	31·64	32·23	38·11	41·72	64·89	109·2	159·2
$\mu_v = 256$	28·51	30·82	33·23	34·27	34·85	40·30	43·35	65·40	111·2	160·5
$\mu_v = 512$	31·30	33·62	35·89	36·70	37·26	41·75	44·37	65·54	112·0	159·9

Tabelle 2.

Na gelöst in $CH_3OH + H_2O$.

Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten	100	93·09	87·72	81·4	74·7	69·99	59·97	50·24	39·56	24·92%
$\mu_v = 1$	21·49	22·77	23·89	25·72	27·85	30·21	33·48	39·80	48·86	69·73
$\mu_v = 2$	31·18	32·66	33·59	35·02	36·92	38·80	42·75	49·20	59·21	81·46
$\mu_v = 4$	40·38	40·97	41·21	41·97	43·43	45·26	49·01	55·58	66·10	89·12
$\mu_v = 8$	48·13	47·90	47·03	47·24	48·36	49·93	53·60	59·78	70·97	94·68

Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten	100	93·09	87·72	81·4	74·7	69·99	59·97	50·24	39·56	24·92%
$\mu_v = 16$	54·78	53·63	52·07	51·41	52·37	54·04	57·33	62·98	74·81	98·52
$\mu_v = 32$	60·77	58·65	56·15	55·03	55·73	57·30	60·47	65·69	77·90	101·8
$\mu_v = 64$	65·97	63·08	59·64	58·13	58·68	59·79	62·87	67·92	80·65	104·0
$\mu_v = 128$	70·42	66·98	62·62	60·28	61·00	62·07	64·99	69·22	82·80	105·4
$\mu_v = 256$	74·50	70·09	64·73	62·12	62·60	63·57	66·40	69·77	84·26	105·1
$\mu_v = 512$	77·92	72·44	66·49	62·99	63·72	64·55	67·01	69·47	84·95	101·8

Tabelle 3.

Na gelöst in $C_2H_5OH + CH_3OH$.

Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten Äthylalkohol	100%	97·84%	95·37%	89·16%	49·91%	21·37%	0% (100% Methylalkohol)
$\mu_v = 1$	—	4·89	5·05	5·74	11·25	16·03	21·49
$\mu_v = 2$	7·60	7·95	8·39	9·56	18·22	25·63	31·18
$\mu_v = 4$	10·30	10·78	11·36	13·04	24·47	33·94	40·38
$\mu_v = 8$	12·95	13·57	14·36	16·52	29·97	41·09	48·13
$\mu_v = 16$	15·79	16·52	17·48	20·04	35·06	47·20	54·78
$\mu_v = 32$	18·92	19·75	20·76	23·61	39·62	52·83	60·77
$\mu_v = 64$	22·18	22·96	24·17	27·24	43·69	57·74	65·97
$\mu_v = 128$	25·41	26·11	27·49	30·76	47·75	62·34	70·42
$\mu_v = 256$	28·51	29·18	30·54	33·91	51·36	66·43	74·50
$\mu_v = 512$	31·30	31·81	33·20	36·86	54·20	69·72	77·92

Diese Tabellen, besser noch die graphischen Darstellungen, Fig. 6 und 8, lassen ersehen, dass wir nicht imstande sind, praktisch μ_∞ für Alkoholat, in absolutem Alkohol gelöst, zu bestimmen. Ebensowenig gelingt dies auf rechnerischem Wege. Versuchen wir z. B. μ_∞ zu bestimmen für $NaOCH_3$, gelöst in absolutem Methylalkohol, und benutzen wir dazu das bekannte Verdünnungsgesetz:

$$\frac{\alpha_1^2}{v_1(1-\alpha_1)} = \frac{\alpha_2^2}{v_2(1-\alpha_2)},$$

worin: $$\alpha_1 = \frac{\mu_{v_1}}{\mu_\infty} \text{ und: } \alpha_2 = \frac{\mu_{v_2}}{\mu_\infty},$$

dann ist: $$\mu_\infty = \frac{\mu_{v_1}^2 \mu_{v_2} v_2 - \mu_{v_2}^2 \mu_{v_1} v_1}{\mu_{v_1}^2 v_2 - \mu_{v_2}^2 v_1}.$$

Wir finden aus:

$\mu_v = 64$ und $\mu_v = 128$: $\mu_\infty = 76{\cdot}3$

$\mu_v = 128$ „ $\mu_v = 256$: $\mu_\infty = 79{\cdot}6$

$\mu_v = 256$ „ $\mu_v = 512$: $\mu_\infty = 81{\cdot}9$

Von einem Konstantwerden ist also gar keine Rede.

Wir sind also nicht imstande, bei den absoluten Alkoholen den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ zu berechnen. Bei den mit Wasser

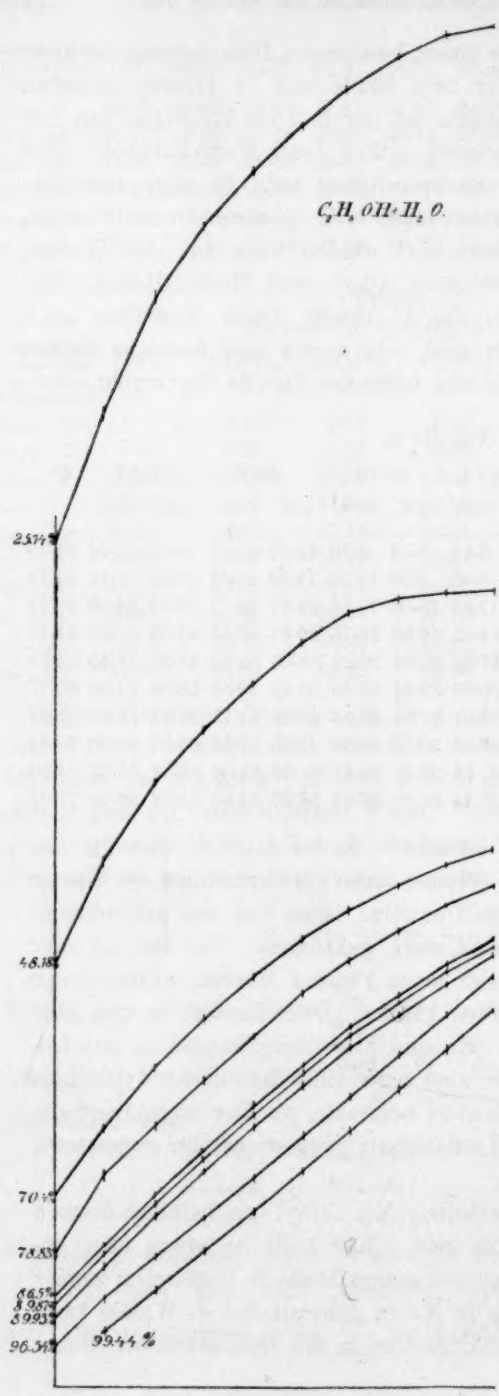
verdünnten Alkoholen kann von einem bestimmten Dissoziationsgrad nicht mehr die Rede sein, weil hier zwei Stoffe sich in Lösung befinden, Alkoholat und Hydroxyd. Dasselbe ist der Fall bei Lösungen von Natrium in Gemischen von absolutem Äthyl- und Methylalkohol. Hier tritt noch eine überraschende Merkwürdigkeit auf. Es zeigt sich nämlich, dass für die verdünnten Lösungen von $^1/_{16}$-normal oder weniger, die molekulare Leitfähigkeit berechnet werden kann aus den Werten, welche gefunden sind für 100%igen Äthyl- und Methylalkohol. Der gerade Verlauf der Kurven in Fig. 11 macht dieses Verhalten noch deutlicher. Die Abweichungen sind sehr gering und meistens kleiner als die Experimentalfehler, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 4.

Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten Äthylalkohol	100	97·84		95·37		89·16		49·91		21·37		0%
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
$\mu_v = 1$	—	4·89	5·26	5·05	5·67	5·74	6·70	11·25	13·21	16·03	17·94	21·49
$\mu_v = 2$	7·60	7·95	8·11	8·39	8·69	9·56	10·16	18·22	19·41	25·63	26·14	31·18
$\mu_v = 4$	10·30	10·78	10·95	11·36	11·69	13·04	13·56	24·47	25·37	33·94	33·95	40·38
$\mu_v = 8$	12·95	13·57	13·71	14·36	14·58	16·52	16·76	29·97	30·57	41·09	40·61	48·13
$\mu_v = 16$	15·79	16·52	16·63	17·48	17·59	20·04	20·02	35·06	35·32	47·20	46·45	54·78
$\mu_v = 32$	18·92	19·75	19·82	20·76	20·86	23·61	23·46	39·62	39·88	52·83	51·83	60·77
$\mu_v = 64$	22·18	22·96	23·13	24·17	24·21	27·24	26·93	43·69	44·11	57·74	56·61	65·97
$\mu_v = 128$	25·41	26·11	26·38	27·49	27·49	30·76	30·29	47·75	47·96	62·34	60·80	70·42
$\mu_v = 256$	28·51	29·18	29·50	30·54	30·64	33·91	33·49	51·36	51·54	66·34	64·67	74·50
$\mu_v = 512$	31·30	31·81	32·30	33·20	33·46	36·86	36·35	54·20	54·65	69·72	68·06	77·92

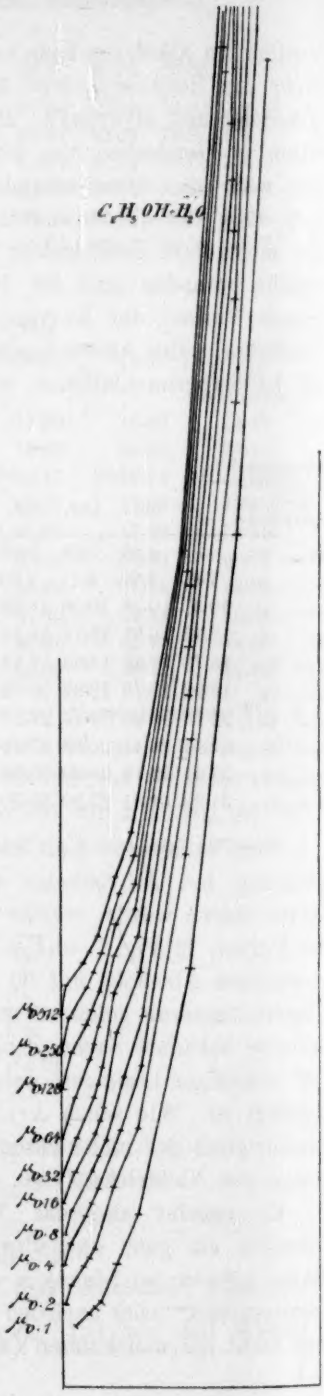
Was ist hiervon nun die Ursache? Es ist deutlich, dass die Berechnung bei Äthylalkohol + Wasser oder Methylalkohol + Wasser Werte liefern würde, welche weit entfernt lagen von den gefundenen: die Kurven in Fig. 7 und 9 sind stark gekrümmt. Nur für die sehr verdünnten Alkohole, mit 90 oder mehr Prozent Wasser, würde einige Übereinstimmung gefunden werden können. Dann handelt es sich aber um eine bekannte Sache, denn wir sind hier übergegangen in das Gebiet wässeriger Lösungen, denen eine Spur eines Nichtelektrolyten hinzugefügt ist. Wie schon Arrhenius bemerkte, ist hier angenähert die Erniedrigung der molekularen Leitfähigkeit proportional der zugesetzten Menge des Nichtelektrolyten.

Es scheint also das Verhalten der äthyl-methylalkoholischen Lösungen ein ganz spezielles zu sein. Man hätte so etwas eher erwarten können bei Lösungen von nur einem Stoffe in Gemischen zweier Lösungsmittel. Aber auch bei z. B. *KJ* in Äthylalkohol + Wasser kann man nicht die molekularen Leitfähigkeiten in den Gemischen berechnen



$C_2H_5OH+H_2O$.
25.14%
48.18%
70.4%
78.83%
86.5%
89.87%
89.93%
96.54%
99.44 %

Fig. 6.



$C_2H_5OH+H_2O$
$\mu_{v\cdot 512}$
$\mu_{v\cdot 256}$
$\mu_{v\cdot 128}$
$\mu_{v\cdot 64}$
$\mu_{v\cdot 32}$
$\mu_{v\cdot 16}$
$\mu_{v\cdot 8}$
$\mu_{v\cdot 4}$
$\mu_{v\cdot 2}$
$\mu_{v\cdot 1}$

Fig. 7.

aus denjenigen, welche für die reinen Lösungsmittel gefunden sind. Dies wird deutlich aus folgender Tabelle, welche die molekularen Leitfähigkeiten von Jodkalium in Alkohol-Wassergemischen gibt, wie sie von Cohen[1]) gefunden sind.

Tabelle 5.

v	100% Alkohol	80	60	40	20	0% (H_2O)
256	31·8	33·2	36·0	43·7	66·7	117·9
512	34·4	34·1	36·7	44·3	67·5	119·6
1024	36·0	34·5	37·2	44·7	68·4	120·3
2048	36·3	35·0	37·7	45·0	69·3	121·2

Man darf nun wohl annehmen, dass die Ursache dieses Verhaltens methyl-äthylalkoholischer Lösungen zu suchen ist in der Tatsache, dass die zwei Lösungsmittel nicht miteinander reagieren. Methyl- und Äthylalkohol geben bekanntlich bei Mischung mit Wasser eine starke Wärmeentwicklung und Kontraktion, was auf eine „chemische" Einwirkung hindeutet. Die bekanntlich assoziierten Moleküle des Wassers und der Alkohole bilden offenbar andersartige Assoziation. Die Änderungen der Viskosität und der Oberflächenwirkung deuten auf ähnliches hin (siehe die Figg. 3, 4 und 5 auf Seite 337). Ich habe konstatiert, dass bei Mischung von Äthyl- mit Methylalkohol weder Kontraktion, noch Wärmeentwicklung auftritt. So gaben 31·91 g CH_3OH von 19·2°, gemischt mit 43·63 g C_2H_5OH von 19·5° ein Gemisch von 19·4°, was auf keine nennenswerte Wärmetönung deutet.

Die spezifischen Gewichte der gebrauchten Gemische von absolutem Äthyl- und Methylalkohol wurden erst berechnet aus den abgewogenen Mengen Alkohol und später pyknometrisch bestimmt. Die Übereinstimmung war eine ganz vortreffliche:

Gewichtsprozente	97·84%	95·37%	89·16%	49·91%	21·37%
S. G. berechnet	0·79228	0·79232	0·79245	0·79295	0·79336
S. G. gefunden	0·79236	0·79267	0·79234	0·79284	0·79331

Wäre der Prozentgehalt ausgedrückt worden in Volumenprozenten, dann hätte dies nur eine sehr geringe Änderung in das Ergebnis hervorgebracht, denn die spezifischen Gewichte des Äthyl- und Methylalkohols liegen sehr nahe beieinander.

Um nun zu entscheiden, ob obiges Verhalten nur bei Äthyl- und Methylalkohol auftritt, oder auch bei Gemischen anderer, nicht miteinander reagierender, Lösungsmittel, ist noch eine Reihe Versuche gemacht worden mit Propyl- und Methylalkohol. In der folgenden Tabelle

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 30 (1898).

gebe ich die betreffenden Werte; hier sind, was in den vorigen Tabellen nicht geschehen ist, die Werte beider nacheinander ausgeführter

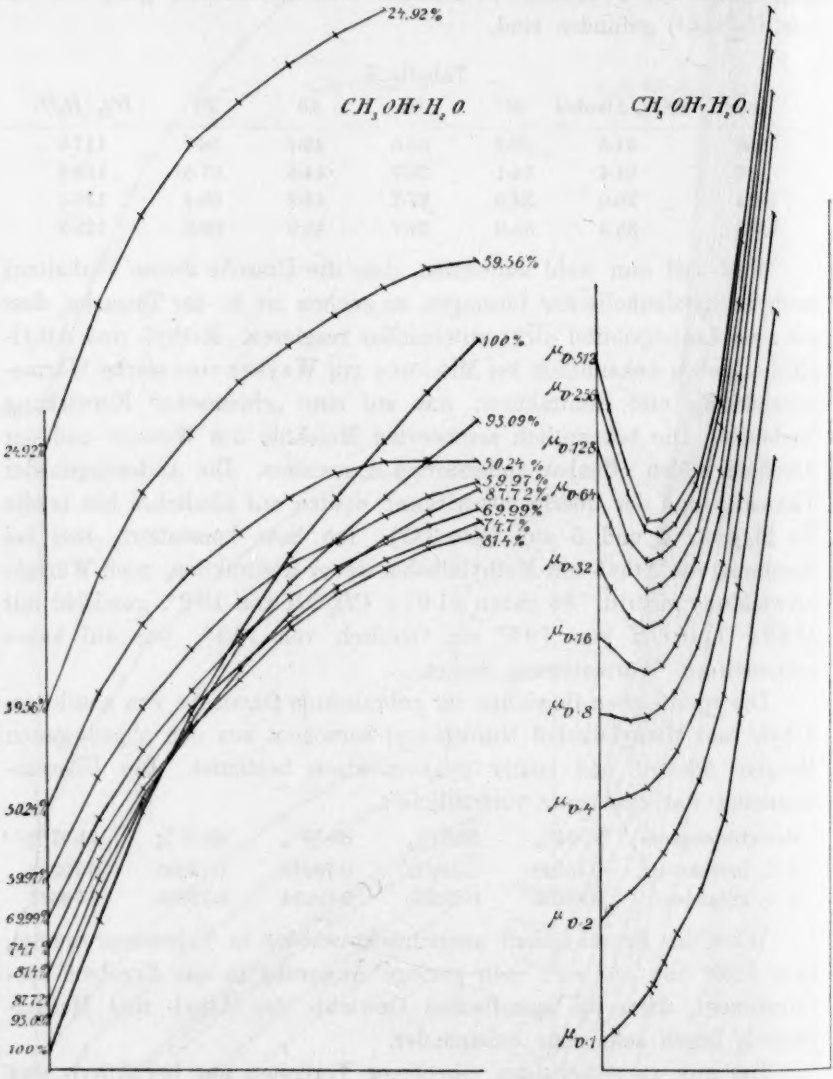


Fig. 8. Fig. 9.

Doppelbestimmungen gegeben. Die Tabelle gestattet also einen Überblick über die auftretenden Experimentalfehler. Die Werte, welche berechnet sind mit dem Volumenprozentgehalt als Basis stimmen etwas

weniger gut mit den gefundenen überein, als die, welche mit dem Gewichtsprozentgehalt als Basis berechnet sind, was wohl auf einen Zufall beruhen möchte.

Tabelle 6.

	Propylalkohol		Propyl- + Methylalkohol 50 Vol.-%		Berechnet aus Vol.-%	Gew.-%
	I.	II.[1])	I.	II.	I.	II.
$\mu_v = 1$	1·27	1·27	8·00	8·00	11·38	11·29
$\mu_v = 2$	2·14	2·15	13·73	13·72	16·66	16·54
$\mu_v = 4$	2·91	2·93	18·71	18·76	21·65	21·49
$\mu_v = 8$	3·72	3·73	23·22	23·23	25·93	25·74
$\mu_v = 16$	4·69	4·70	27·33	27·38	29·74	29·52
$\mu_v = 32$	5·86	5·93	31·10	31·19	33·32	33·08
$\mu_v = 64$	7·29	7·35	34·85	34·82	36 63	36·38
$\mu_v = 128$	8·96	8·96	38·21	38·34	39·69	39·43
$\mu_v = 256$	10·73	10·78	41·24	41·41	42·62	42·35
$\mu_v = 512$	12·44	12·43	43·68	44·36	45·18	44·90

Weitere Versuche müssen lehren, ob die erwähnte Regelmässigkeit immer auftritt bei Gemischen nicht miteinander reagierender Lösungsmittel.

Auf noch eine Merkwürdigkeit, nämlich bei absolutem Propylalkohol, möchte ich die Aufmerksamkeit lenken. Hier werden die Unterschiede zwischen zwei aufeinander folgenden molekularen Leitfähigkeiten bei Abnahme der Konzentration immer grösser. Es scheint also, als ob man nie den Grenzwert erreichen könnte. Die konzentrierten Lösungen sind aber sehr viskös, es wächst also mit der Verdünnung das Leitvermögen nicht nur dadurch, dass der Dissoziationsgrad grösser wird, sondern offenbar auch dadurch, dass die Geschwindigkeit der Ionen sich vergrössert, weil diese einen geringern Widerstand zu überwinden haben. Die Leitfähigkeitskurven, wie sie in Fig. 6, 8 und 10 gezeichnet sind (in Fig. 10 sind auch die Kurven für absoluten Propylalkohol und für Propyl- und Methylalkohol eingetragen), gewährten nur dann einen richtigen Überblick über die Änderung des Dissoziationsgrades, wenn die Viskosität der Lösungen immer die gleiche (und sehr klein) wäre.

Schliesslich ist noch zu erwähnen der frappante Unterschied zwischen äthyl- und methylalkoholischen Lösungen, wie dies am deutlichsten hervorgeht aus den Fig. 7 und 9, welche für jede Normalität angeben, wie die Leitfähigkeit sich ändert bei Zusatz von Wasser. Das Verhalten der wässerigen methylalkoholischen Lösungen muss auf den ersten Blick ganz überraschend erscheinen: die molekulare Leitfähigkeit wird bei

[1]) Die Temperatur war hier etwas höher.

grossen Verdünnungen nach Zugabe von Wasser nicht grösser, sondern erst kleiner, während im allgemeinen doch Wasser eine grössere ionisierende Kraft besitzt als Methylalkohol.

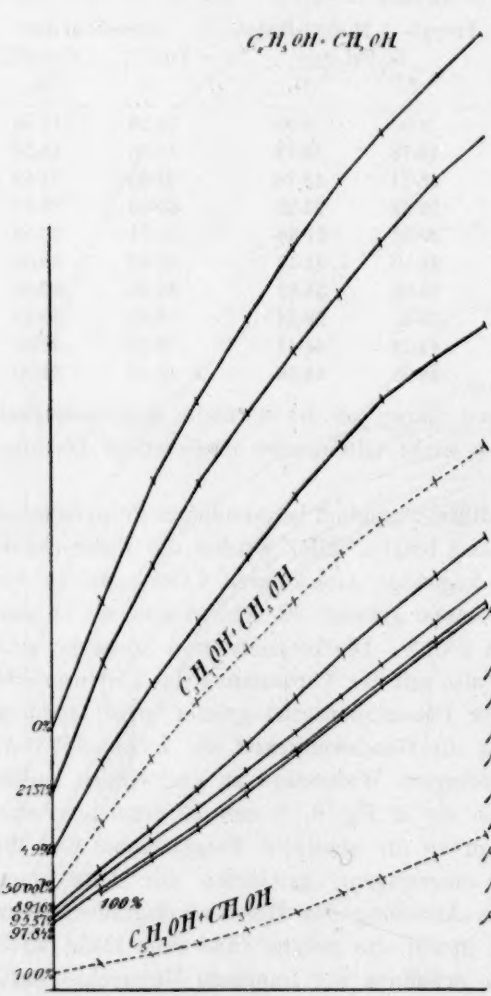


Fig. 10.

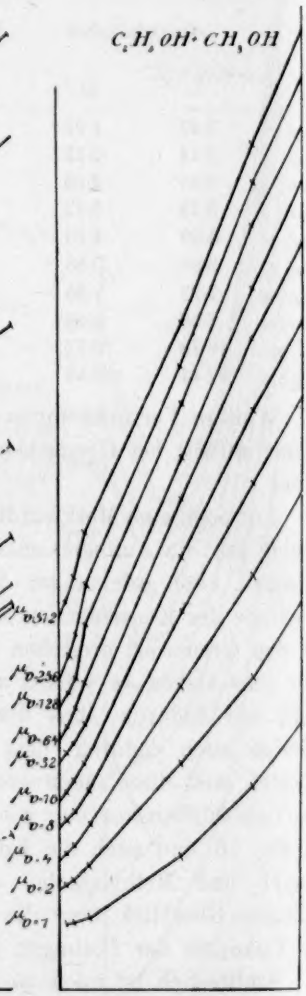


Fig. 11.

Wir wollen, um dieses Verhalten aufzuklären, näher die Bedingungen, welche massgebend sind für das Auftreten des Minimums in die Kurven, welche die molekularen Leitfähigkeiten von Natriumalkoholat in Gemischen von Äthyl- oder Methyl-

alkohol mit Wasser als Funktion des Wassergehaltes vorstellen, studieren. Beschränken wir uns zunächst auf normale Lösungen, und lassen wir darin also nur den Wassergehalt des Alkohols variieren. Wenn wir 1 Liter CH_3OH haben von nahezu 100%, und darin auflösen eine Molekel Na, dann wird, wenn wir uns nur für einen Augenblick vorstellen, dass alles Na erst als $NaOCH_3$ in Lösung geht, diese Molekel $NaOCH_3$ sich in folgender Weise umsetzen:

$$1\,NaOCH_3 + m\,H_2O \rightarrow \alpha m\,NaOH + (1-\alpha)\,m\,H_2O + \alpha m\,CH_3OH + \\ + (1-\alpha m)\,NaOCH_3,$$

wenn m die Zahl der Molekeln H_2O in einem Liter Methylalkohol ist und α derjenige Teil dieser Menge Wasser, welcher sich mit dem Alkoholat umsetzt. Wir nehmen für unsern Zweck m immer bedeutend kleiner als 1.

Das gebildete $NaOH$ und auch das restierende $NaOCH_3$ wird sich jetzt in Ionen spalten, z. B.:

$$1\,NaOH \rightarrow \beta\,(Na + OH) + (1-\beta)\,NaOH$$

und:
$$1\,NaOCH_3 \rightarrow \gamma\,(Na + OCH_3) + (1-\gamma)\,NaOCH_3.$$

Fassen wir die ganze Reaktion zusammen, dann kommen wir, weil nur 1 Mol. Na gelöst ist, zu dem Ergebnis, dass das eine Mol. $NaOCH_3$ in Lösung sich in folgender Weise in andere Molekeln und Ionen gespalten hat:

$$1\,NaOCH_3 \rightarrow \alpha\beta m\,(Na + OH) + \alpha m\,(1-\beta)\,NaOH + \\ + \gamma\,(1-\alpha m)\,(Na + OCH_3) + (1-\gamma)\,(1-\alpha m)\,NaOCH_3 + \\ + m\,(1-\alpha)\,H_2O + \alpha m\,CH_3OH,$$

oder:

$$1\,NaOCH_3 \rightarrow [\{\alpha m\beta + \gamma\,(1-\alpha m)\}\,Na + \alpha m\beta\,OH + \\ + \gamma\,(1-\alpha m)\,OCH_3] + \alpha m\,(1-\beta)\,NaOH + \\ + (1-\gamma)\,(1-\alpha m)\,NaOCH_3 + m\,(1-\alpha)\,H_2O + \alpha m\,CH_3OH.$$

In dieser Form hat der zweite Teil nichts mit dem Leitvermögen zu tun; wir brauchen für unsern Zweck nur den Teil zwischen Klammern.

Wenn wir eine Lösung haben von nur Natriumionen, also ohne nichtdissoziierte Molekeln, dann wird eine bestimmte Zahl Ionen der Lösung eine gewisse Leitfähigkeit geben; wird die Zahl der Ionen verdoppelt, dann wird auch die Leitfähigkeit verdoppelt. Nennen wir nun x die Leitfähigkeit, welche 1 g-Ion Na erteilt an 1 Liter Lösung, y diejenige, welche 1 g-Ion OH, und z diejenige, welche 1 g-Ion OCH_3 gibt,

dann wird offenbar die von uns in obigem Falle gemessene Leitfähigkeit, welche wir B nennen wollen, sein:

$$B = \{\alpha m\beta + (1 - \alpha m)\gamma\}\, x + \alpha m\beta y + (1 - \alpha m)\gamma z.$$

Wenn der Alkohol wirklich absolut 100%ig gewesen wäre, dann änderte sich diese Gleichung, falls A die dann gemessene Leitfähigkeit wäre, in folgender Weise:

$$A = \gamma x + \gamma z = \gamma (x + z),$$

denn $m\alpha$ wäre dann Null.

Hätten wir dagegen einen Alkohol mit etwas mehr Wasser genommen (m also etwas grösser, z. B. m'), und wäre die gemessene Leitfähigkeit der Lösung hier C, dann hätten wir:

$$C = \{\alpha' m'\beta + (1 - \alpha' m')\gamma\}\, x + \alpha' m'\beta\gamma + (1 - \alpha' m')\gamma z.$$

Wir nehmen hier also an, dass, wenn nur eine sehr geringe Spur Wasser dem Alkohol zugesetzt wird, α sich ändert, dass aber β, γ, x, y und z ungeändert bleiben. In Wirklichkeit werden auch β, γ, x, y und z sich ändern, aber nur in ganz untergeordnetem Masse, denn es ist ja eine bekannte Tatsache, dass selbst ein Zusatz von einigen Prozenten eines Nichtleiters das Leitvermögen meistens nur einige wenige Zehntel von Prozenten erniedrigt, während im Gegenteil schon 0·3% Wasser genügen würde, um in die normale Lösung alles *Na* in *NaOH* überzuführen.

Es versteht sich, dass wir zu obiger Annäherung, d. h. dem Konstantsein der Faktoren β, γ, x, y und z, nur dann berechtigt sind, wenn wir nur äusserst minimale Spuren Wasser dem Alkohol zusetzen; wir haben aber für unsern Zweck auch nicht mehr nötig.

Das Produkt αm ist in obiger Gleichung also die einzige Variable; wir nennen αm daher v, und wir haben:

$$B = \{v\beta + (1 - v)\gamma\}\, x + v\beta y + (1 - v)\gamma z.$$

Diese Gleichung dürfen wir jetzt nach v differentiieren:

$$\frac{\delta B}{\delta v} = \beta x - \gamma x + \beta y - \gamma z = \beta (x + y) - \gamma (x + z).$$

Oben haben wir schon gefunden:

$$A = \gamma (x + z),$$

also ist:

$$\frac{\delta B}{\delta v} = \beta (x + y) - A.$$

Hierin ist β derjenige Teil eines Mols *NaOH*, welcher sich in Ionen spaltet. Wenn wir also nur immer weniger Wasser dem absoluten Alkohol zusetzen, dann wird auch immer weniger *NaOH* gebildet,

und es ist deutlich, dass der Dissoziationsgrad immer grösser wird. Der Grenzwert von β ist also 1. Wir haben jetzt als Grundformel:

$$\frac{\delta B}{\delta v} = (x+y) - A.$$

Hierin sind x und y die Leitfähigkeiten, welche 1 g-Ion *Na* und 1 g-Ion *OH* der Lösung geben, also $x+y$ ist die Leitfähigkeit, welche 1 g-Molekel *NaOH*, vollkommen gespalten, der Lösung erteilt. A ist die Leitfähigkeit einer normalen Lösung CH_3ONa in 100%igem Alkohol, also die Leitfähigkeit von nicht völlig ionisiertem $NaOCH_3$.

Obige Formel ist nun aber abgeleitet für normale Lösungen. Wir müssen also erst nachsehen, wie sich die Gleichung ändert bei Änderung der Normalität.

Nehmen wir n Liter CH_3OH, und lösen wir darin auf 1 Mol. *Na*, dann haben wir, wie oben, 1 Mol. $NaOCH_3$, welches sich jetzt anders spaltet, z. B. in folgender Weise:

$$1\,NaOCH_3 \rightarrow |\{\alpha_1 m_1 \beta_1 + \gamma_1(1-\alpha_1 m_1)\}\,Na + \alpha_1 m_1 \beta_1\,OH +$$
$$+ \gamma_1(1-\alpha_1 m_1)\,OCH_3] + \alpha_1 m_1 (1-\beta_1)\,NaOH +$$
$$+ (1-\gamma_1)(1-\alpha_1 m_1)\,NaOCH_3 + m_1(1-\alpha_1)\,H_2O + \alpha_1 m_1\,CH_3OH.$$

Wir haben wieder nur mit dem ersten Gliede zu tun. Lassen wir nun x_1 die Leitfähigkeit sein, welche 1 g-Ion *Na* der Lösung erteilt, y_1 diejenige, welche *OH*, und z_1 diejenige, welche OCH_3 daran gibt, so ist:

$$B_1 = \{\alpha_1 m_1 \beta_1 + (1-\alpha_1 m_1)\gamma_1\}\,x_1 + \alpha_1 m_1 \beta_1 y_1 + (1-\alpha_1 m_1)\gamma_1 z_1,$$

worin B_1 die gemessene Leitfähigkeit der Lösung ist.

Nennen wir nun $\alpha_1 m_1\ v_1$ und differentiieren nach v_1, so ist:

$$\frac{\delta B_1}{\delta v_1} = \beta_1(x_1+y_1) - \gamma_1(x_1+z_1).$$

Für 100%igen Alkohol haben wir:

$$A_1 = \gamma_1(x_1+z_1),$$

also ist:
$$\frac{\delta B_1}{\delta v_1} = \beta_1(x_1+y_1) - A_1,$$

oder, da $\beta_1 = 1$ ist:

$$\frac{\delta B_1}{\delta v_1} = \beta_1(x_1+y_1) - A.$$

Was lehren uns die Formeln? Fig. 7 und 9 zeigen uns graphisch die Änderungen (bei verschiedenen Normalitäten) der molekularen Leitfähigkeiten bei Änderung des Wassergehalts vom Alkohol. Unsere Formeln aber geben nur die gemessenen Leitfähigkeiten, und dies

konnte auch nicht anders sein, weil die molekulare Leitfähigkeit eine Grösse ist, welche sich nicht summieren lässt. Nun ist die molekulare Leitfähigkeit $\mu = \varkappa\varphi$, worin $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit und φ die Verdünnung in Millimetern ist. Da nun aber unsere Formeln nur gültig sind für eine Verdünnung, so können wir die in Fig. 7 und 9 eingetragene μ ruhig als gemessene Leitfähigkeiten ansehen. Jede der in die Figg. 7 und 9 gezeichneten Kurven entspricht dann einer Gleichung:

$$\frac{\delta B}{\delta v} = (x + y) - A,$$

worin für die verschiedenen Kurven verschiedene Indizes in die Formeln kommen.

Jetzt geben die Kurven uns nur noch die Änderungen der Leitfähigkeiten bei Änderung des Gehaltes Wasser, die Formeln aber die Änderungen der Leitfähigkeiten bei Änderung des Produktes $am = r$. Dennoch sind die Formeln direkt brauchbar, denn, wenn wir ausgehen von absolutem Methylalkohol, so wird bei Zugabe von Wasser δv positiv sein (m ist bei absolutem Alkohol $= 0$, also auch $v = 0$), aber auch die Änderung des Wassergehaltes wird positiv sein; $\frac{\delta B}{\delta v}$ gibt uns also ebenso gut die Richtung der Kurven (steigend oder sinkend) als der mehr rationelle Differentialquotient $\frac{\delta B}{\delta p}$, worin p den Prozentgehalt Wasser darstellt.

Da nun im Anfang δv jedenfalls positiv ist, hat δB dasselbe Zeichen wie $(x + y) - A$. Ist also diese Form positiv, dann steigt die Kurve, ist sie negativ, dann sinkt die Kurve.

Für normale Lösungen lehren uns die Versuche (Fig. 9), dass bei Zugabe einer Spur Wasser zu absolutem Methylalkohol die Leitfähigkeit zunimmt, für $^1/_8$-normale nimmt sie ab. Im letzten Falle ist also $(x + y) - A$ negativ, oder $A > x + y$, d. h. in Worten: Die gemessene Leitfähigkeit eines Mols $NaOCH_3$ in 8 Litern absolutem Methylalkohol ist grösser als die (hypothetische) Leitfähigkeit eines Mols völlig gespaltenen $NaOH$ in 8 Litern Methylalkohol.

Wenn wir jetzt bedenken, dass CH_3ONa in 100 %igem Alkohol nicht ganz ionisiert ist, dass darum A noch grösser sein würde, wenn dies wohl der Fall wäre (bei gleich gebliebener Verdünnung), dann ist es deutlich, dass, weil schon für $v = 8$ $A > x + y$, das Leitvermögen des OCH_3-Ions in absolutem Methylalkohol grösser ist als dasjenige des OH-Ions, mit andern Worten, dass die Wanderungsgeschwindigkeit

des OCH_3-Ions in absolutem Methylalkohol grösser ist als diejenige des OH-Ions.

Welcher Art ist nun die Änderung, welche A erleidet mit Hinsicht auf $x+y$, bei den verschiedenen Normalitäten, mit andern Worten, welches ist die Ursache, dass die Kurven für grosse Normalität kein, diejenige für geringe Normalität wohl ein Minimum aufweisen?

Erstens ist es deutlich, dass, was wir oben x_1 genannt haben für die $^1/_n$ Lösung, gleich ist der x für die normale Lösung, dividiert durch n, selbstverständlich vorausgesetzt, dass wir immer von Alkohol gleichen Gehaltes sprechen. Es war ja x die Leitfähigkeit, welche 1 g-Ion Na einem Liter Lösung erteilte, x_1 war die Leitfähigkeit, welche 1 g-Ion Na n Litern Lösung, also nx_1 die Leitfähigkeit, welche 1 g-Ion Na einem Liter Lösung erteilt; es ist also $x = nx_1$ oder $x_1 = \frac{x}{n}$. So ist auch $y_1 = \frac{y}{n}$. Die x und y werden also bei n-mal grösserer Verdünnung n-mal keiner. Bei A liegt die Sache anders. A ist doch die Leitfähigkeit von nicht völlig ionisiertem $NaOCH_3$; wird die Lösung n-mal verdünnt, dann würde die Leitfähigkeit nur dann n-mal kleiner werden, wenn nicht gleichzeitig eine grössere Dissoziation aufgetreten wäre. In Wirklichkeit wird A also nicht n-mal verkleinert, sondern weniger. Ist im Anfang, bei hoher Normalität, A kleiner als $x+y$ (steigende Kurve), dann ist es sehr wohl möglich, dass später, bei niedriger Normalität, A grösser geworden ist als $x+y$; die Kurve sinkt: ein Minimum muss auftreten. Wir können dies in folgender Weise ausdrücken: Bei grosser Normalität ist immer die (hypothetische) Leitfähigkeit des völlig gespaltenen $NaOH$ in absolutem Methylalkohol grösser als die Leitfähigkeit von Natriumalkoholat; die Kurve steigt. Bei grösserer Verdünnung kann dieses Verhalten, wie wir oben deutlich gemacht haben, sich umkehren; dann sinkt die Kurve.

Wie liegt nun die Sache bei C_2H_5OH? Hier steigen alle Kurven, wie Fig. 7 zeigt; hier ist also immer $A < x+y$. Wir dürfen aber nicht sofort schliessen, dass hier nun die Wanderungsgeschwindigkeit des OC_2H_5-Ions in absolutem C_2H_5OH kleiner ist als diejenige des OH-Ions. A ist ja die Leitfähigkeit von nicht völlig ionisiertem $NaOC_2H_5$ in absolutem Äthylalkohol; wäre das $NaOC_2H_5$ vollkommen ionisiert, dann wäre es möglich, dass A grösser als $x+y$ sein würde. Nur wenn wir beweisen konnten, dass auch bei unendlicher Verdünnung, wenn alles ionisiert ist, A noch immer kleiner ist als $x+y$, dürfen wir schliessen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des OC_2H_5-Ions in absolutem Äthylalkohol kleiner ist als diejenige des OH-Ions. Fig. 6 macht es wahr-

scheinlich, dass die Kurven sich nie, wie in Fig. 8, untereinander schneiden werden; dazu ist nur nötig, dass sie sich für hochprozentigen Alkohol bei Verdünnung etwas mehr neigen, wodurch der Schneidung vorgebeugt wird. Wiewohl wir es also nicht experimentell beweisen können, ist es doch sehr wahrscheinlich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des OC_2H_5-Ions in absolutem Methylalkohol kleiner ist als diejenige des OH-Ions.

So ist auch, vorausgesetzt, dass Na für CH_3OH eine grössere Affinität besitzt als für C_2H_5OH, die Wanderungsgeschwindigkeit des OC_2H_5-Ions in absolutem C_2H_5OH kleiner als diejenige des OCH_3-Ions.

Es scheint mir also, dass es gelungen ist, an der Hand experimenteller Daten über das Leitvermögen, Schlüsse zu ziehen über die relativen Beweglichkeiten der Ionen, ein merkwürdiges Ergebnis, was gerade zu danken ist der komplizierten Sachlage, dass die gelöste Substanz, Natriumalkoholat, sich mit dem zugesetzten Wasser chemisch umsetzt. Die ganze Beweisführung stützt sich ja auf die Annahme, dass sich wohl der Faktor α, die Faktoren β, γ, x, y und z aber nicht merklich ändern bei Zusatz von wenig Wasser.

Es ist klar, dass hiermit noch keine Erklärung gegeben ist für das Auftreten eines Minimums in den Leitfähigkeitskurven neutraler Salze, wie solche z. B. von Ch. F. Lindsay[1]) gefunden sind für $LiNO_3$ gelöst in wässerigem Methylalkohol. Wahrscheinlich aber wird auch hier die Änderung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen (bei Zusatz von Wasser) eine grössere Rolle spielen als die Änderung des Dissoziationsgrades.

In einer vorläufigen Mitteilung[2]) über diese Arbeit ist ein Parallelismus vermutet zwischen dem von mir gefundenen Leitfähigkeitsminimum und dem von Lobry de Bruyn und Steger und von Lulofs gefundenen Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit. Damals war es mir noch nicht gelungen, die bei den Leitfähigkeitsversuchen obwaltenden Verhältnisse aufzuklären; als nun aber gefunden wurde, dass das Auftreten des Minimums bedingt wird durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, war gleichzeitig die frühere Vermutung widerlegt, denn eine Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht oder jedenfalls nur sehr wenig, von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen beeinflusst.

[1]) Dissertation. John Hopkins University 1902.

[2]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1903, 166. — Centralblatt von Rudolphi, I, 3, Ref. Nr. 183.

Es war eine leichte Sache, diesen Schluss zu prüfen. Ich verfolgte die Reaktion der Ätherbildung, welche von Lobry de Bruyn und Steger in verdünnten Lösungen ($\pm$ $^1/_{22}$-normal) studiert war, auch messend in Lösungen von etwa $^1/_4$-normal.

I. CH_3OH, 100%; Temperatur 25°; 8·477 g CH_3J in 255 ccm; $K = 0{\cdot}027$.
II. CH_3OH, 84%; Temperatur 25°; 8·789 g CH_3J in 255 ccm; $K = 0{\cdot}033$.

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe von Wasser bleibt also auch bestehen bei Verdünnungen, welche kein Minimum der Leitfähigkeit aufweisen. Die Versuche sind hier aber bei 25° gemacht; meine Leitfähigkeitsversuche bei 18°. Es wäre also noch möglich, dass bei 25° auch das Minimum noch aufträte. Durch Extrapolation der von Carrara gefundenen Werte für die Leitfähigkeit einer methylalkoholischen Lösung von CH_3ONa und von $NaOH$ bei 25° findet man aber:

CH_3ONa	in absolutem CH_3OH	$^1/_8$-norm.	$\mu = 50{\cdot}93$
$NaOH$	in absolutem CH_3OH	$^1/_8$-norm.	$\mu = 51{\cdot}08$

Also ist das Minimum auch bei 25° für $^1/_8$-norm. Lösung verschwunden, und folglich auch für $^1/_4$-norm. Lösung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit, durch Leitfähigkeitsbestimmungen eine Erklärung zu finden für das Auftreten des Geschwindigkeitsmaximums bei doppelten Umsetzungen in methylalkoholischer Lösung, wie von Lobry de Bruyn und Steger und von Lulofs gefunden ist, ist also nicht erreicht.

Es drängt sich die Frage auf, wie man dann wohl dieses Maximum zu deuten hat.

Bedenken wir, um diese Frage zu lösen, dass sich hauptsächlich zwei Reaktionen abspielen:

1. $CH_3J + NaOCH_3 = CH_3OCH_3 + NaJ$ als Hauptreaktion, und
2. $CH_3J + NaOH = CH_3OH + NaJ$ als Nebenreaktion.

Es blieb bei den Versuchen von Lobry de Bruyn und Steger und bei denjenigen von Lulofs bei jeder Verdünnung mit Wasser eine Konstante bestehen. Dies ist nur möglich, entweder wenn Haupt- und Nebenreaktion gleich schnell verlaufen, oder wenn die eine der beiden Reaktionen sehr stark überwiegt. Die erste Möglichkeit ist sehr unwahrscheinlich schon durch den Umstand, dass eine Konstante nicht nur bei der Ätherbildung, sondern auch bei der Substitution der Dinitro- und Halogennitrobenzole bestehen bleibt. Aber auch die von Lobry de Bruyn und Steger gefundenen Zahlen beweisen, dass die erste Möglichkeit hier nicht zutrifft. In Wasser fanden sie nämlich die Konstante achtmal kleiner als in Methylalkohol. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit übrig.

Dass eine der beiden Reaktionen stark überwiegt, kann verursacht werden erstens dadurch, dass die eine Reaktionskonstante viel grösser ist als die andere, zweitens dadurch, dass die Mengen der reagierenden Körper sehr verschieden sind. Im ersten Falle muss die Nebenreaktion, die Bildung des Hydroxylderivates, viel langsamer verlaufen als die Hauptreaktion, diejenige des Oxyalkylderivates.

Im Falle der Ätherbildung scheint das Verhältnis 1 : 8 nicht für diese Annahme zu sprechen, aber die gefundenen „Konstanten" schwanken erheblich, bis über 20 %, was vielleicht eben auf die zu grosse Geschwindigkeit der Nebenreaktion zurückzuführen ist. Nehmen wir diese Sachlage (erster Fall) als die richtige an[1]), dann lässt sich eine Erklärung finden für das Auftreten des Reaktionsmaximums in verdünnter methylalkoholischer Lösung.

Die Nebenreaktion, $CH_3J + NaOH = CH_3OH + NaJ$ (wir vernachlässigen eine Verschiebung des Gleichgewichtes $NaOCH_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + CH_3OH$) hat also eine geringe Geschwindigkeit, und es ist deshalb gestattet, die gefundene Reaktionskonstante K der Summe der wesentlichen Reaktionskonstanten K' (die Bildung von Äther aus $NaOCH_3$) und der Konstante K'' (die Bildung von Alkohol aus $NaOH$ und CH_3J) gleich zu setzen:

$$K = K' + K'',$$

worin K'' sehr klein.

Verfahren wir nun wie oben, dann spaltet sich ein Mol. $NaOCH_3$ z. B. in folgender Weise:

$$1\,NaOCH_3 \rightarrow [\alpha m(1-\beta)\,NaOH + (1-\alpha m)(1-\gamma)\,NaOCH_3] + \\ + [\{\alpha m\beta + (1-\alpha m)\gamma\}\,Na + \alpha m\beta\,OH + (1-\alpha m)\gamma\,OCH_3].$$

Nehmen wir an, dass die Reaktion eine zwischen Ionen ist (und darauf weisen die Versuche Stegers hin), dann haben wir nur mit dem letzten Teile obiger Form zu tun. Die Hauptreaktion verläuft mit Hilfe der OCH_3-Ionen, die Nebenreaktion mit Hilfe der OH-Ionen. Die Na-Ionen können ausser Betracht bleiben, denn sie binden nur das substituierte Jod.

Die Konstante der Hauptreaktion ist also proportional $(1 - m\alpha)\gamma$, diejenige der Nebenreaktion proportional $\alpha m\beta$; wir können daher schreiben:

$$\left.\begin{aligned} K' &= (1-\alpha m)\gamma \\ K'' &= \alpha m\beta \end{aligned}\right\}$$ beide multipliziert mit einer gleichen Konstante.

[1]) Lobry de Bruyn und Steger erachten diese Annahme als unzulässig (siehe Diese Zeitschr. **49**, 326. 1904).

Für 100%igen Alkohol ist $K' = \gamma$ und $K'' = 0$.
Wir haben auch wieder, wenn wir $m\alpha = v$ setzen:

$$\frac{\delta K'}{\delta v} = -\gamma \quad \text{und} \quad \frac{\delta K''}{\delta v} = \beta,$$

also, da $K = K' + K''$: $\quad \frac{\delta K}{\delta v} = \beta - \gamma.$

Auch hier hat wieder, da δv positiv ist, δK das gleiche Zeichen wie $\beta - \gamma$. Ist also γ kleiner als β, dann vergrössert sich K nach Zugabe von Wasser; γ ist wieder der Dissoziationsgrad von $NaOCH_3$, β derjenige von $NaOH$ in absolutem Methylalkohol.

In methylalkoholischer Lösung tritt ein Reaktionsmaximum auf; dort ist also der Dissoziationsgrad des Alkoholats kleiner als derjenige des Natrons in absolutem Methylalkohol. (Dieser letztere Wert ist wegen der auftretenden Gleichgewichtsreaktion experimentell nicht zu bestimmen.) In Äthylalkohol, wo kein Maximum auftritt, ist der Dissoziationsgrad des Alkoholats $NaOC_2H_5$ grösser als derjenige des Natrons in Äthylalkohol.

Während also das Auftreten des Leitfähigkeitsminimums durch die grössere Geschwindigkeit des OCH_3-Ions, bzw. diejenige des OH-Ions in absolutem Methylalkohol bedingt wird, würde das Reaktionsmaximum bedingt sein durch die kleinere alkoholische Dissoziation in absolutem Methylalkohol von $NaOCH_3$, bzw. diejenige von $NaOH$.

Die dritte Möglichkeit, dass Reaktionskonstanten bestehen bleiben, ist die, dass, wie oben gesagt, die Mengen der reagierenden Stoffe sehr verschieden sind, dass also entweder viel mehr Natron als Natriumalkoholat oder viel mehr Alkoholat als Natron anwesend ist. Im ersten Falle würde die kleinere Reaktionsgeschwindigkeit mit der grössten aktiven Masse korrespondieren, und es wäre dann unmöglich, dass eine Konstante bestehen blieb. Im letzten Falle, dass nämlich das Natrium hauptsächlich als Alkoholat anwesend ist, wie Lobry de Bruyn und Steger am meisten wahrscheinlich erachten[1]), ist es zwar möglich, dass eine Konstante bestehen bleibt, aber es ist schwer einzusehen, worauf das Auftreten des Reaktionsmaximums in methylalkoholischer Lösung zurückzuführen ist. Die Menge des Alkoholats muss ja mit der Menge des zugesetzten Wassers abnehmen, und folglich auch die Konstante, da diese für Alkoholat grösser ist als für Hydroxyd. (Freilich sind diese Werte unter verschiedenen Umständen gemessen, die Konstante für Alkoholat in absolutem Alkohol, diejenige für Hydroxyd in Wasser;

[1]) Siehe Diese Zeitschr. **49**, 326 (1904) und Rec. trav. chim. **18**, 41 und 311.

da es sich aber, wie Steger gezeigt hat, um eine Ionenreaktion handelt, und Wasser stärker ionisierend wirkt als Alkohol, würde die Konstante für Alkoholat in Wasser (angenommen, dass das Alkoholat nicht zerlegt wurde) noch grösser sein als in Alkohol, wenigstens wenn wir absehen von dem rätselhaften Einfluss des Lösungsmittels[1]). Diese Abnahme der Konstante wird nun wohl gefunden bei Äthylalkohol, aber bei Methylalkohol tritt das Maximum auf. Es scheint mir deshalb vorläufig die Annahme ungleich grösserer Geschwindigkeiten die bessere zu sein, so dass das Maximum verursacht wird durch die kleinere alkoholische Dissoziation des Alkoholats $NaOCH_3$, bzw. diejenige des Natrons.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Lösungen von Natrium in absolutem Methylalkohol leiten besser als diejenigen in absolutem Äthylalkohol, und diese wieder besser als diejenigen in absolutem Propylalkohol.

2. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit kann bei den drei genannten Alkoholen praktisch nicht bestimmt werden und ist auch nicht mittels des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes zu berechnen.

3. Bei absolutem Propylalkohol wird die Differenz zwischen den aufeinander folgenden molekularen Leitfähigkeiten bei jedesmaliger Verdünnung nicht kleiner, sondern sogar grösser, was zurückzuführen ist auf die grosse Viskosität der konzentrierten Lösungen. Durch Verdünnung steigt also die molekulare Leitfähigkeit nicht nur, sondern auch durch die verminderte Reibung.

4. Die Gemische von Äthyl- und Methyl-, und von Methyl- und Propylalkohol geben Lösungen, welche eine Leitfähigkeit zeigen, welche, im Gegensatz mit derjenigen in wässerigen Mischungen, berechnet werden kann aus denjenigen für die absoluten Alkohole. Da bei Mischung der genannten Alkohole weder Kontraktion, noch Wärmeentwicklung stattfindet, ist die Ursache hiervon wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, dass die Alkohole nicht aufeinander einwirken.

5. Durch Zusatz von Wasser zu äthylalkoholischen Lösungen steigt die Leitfähigkeit bei jeder Verdünnung; bei methylalkoholischen Lösungen ist dies nur der Fall bei grosser Konzentration (bis $^1/_4$-normal); bei grösserer Verdünnung vermindert sich durch Zusatz von Wasser die Leitfähigkeit im Anfang, um erst später, bei immer mehr Wasser, zu steigen. Mathematisch ist abgeleitet worden, dass die Ursache

[1]) Lobry de Bruyn und Steger schreiben das Aufteten des Reaktionsmaximums einem nicht weiter angegebenen Einfluss des Lösungsmittels zu.

dieses Verhaltens darin zu suchen ist, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des OCH_3-Ions in absolutem Methylalkohol grösser ist als diejenige des OH-Ions.

6. Das Reaktionsmaximum, welches von Lobry de Bruyn und Steger und von Lulofs gefunden ist in methylalkoholischer Lösung, ist vielleicht zu erklären durch eine kleinere alkoholische Dissoziation von $NaOCH_3$, bzw. derjenigen von $NaOH$[1]).

Endlich sei, als für die Laboratoriumspraxis von Bedeutung, nachdrücklich darauf hingewiesen, a. dass die Verdünnung alkoholischer, wässerig-alkoholischer (oder anderer, nicht wässeriger) Lösungen immer ausgeführt werden muss mittels Pipetten, welche auf jede der betreffenden Flüssigkeiten geeicht sind; b. dass zur Erzielung eines guten Minimums im Telephon es sich bei Substanzen, welche von Platinschwarz stark absorbiert werden, als zweckmässig erweist, die blanken Platinelektroden durch Reiben mittels feinstem Amarilpapier rauh zu machen, und eventuell auch noch äusserst schwach zu platinieren.

Am Schlusse dieser im November 1903 zu Ende geführten Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. C. A. Lobry de Bruyn meinen verbindlichsten Dank zu bringen für das Interesse, welches er mir während der Bearbeitung zuteil werden liess.

[1]) Siehe die Auffassung von Lobry de Bruyn über diese Erscheinung in Dieser Zeitschr. **49**, 326 (1904).

Amsterdam, Organ. chem. Laboratorium der Universität.

Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehrern aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen.

Von

C. L. Jüngius.

Es hat sich öfters herausgestellt, dass bei Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmungen die Ordnung einer Umsetzung nicht übereinstimmte mit der Zahl der Molekeln, welche nach der Formelgleichung daran teilnehmen sollte.

So verläuft die Zersetzung von AsH_3 monomolekular[1]), während die Gleichung: $4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2$ eine Reaktion vierter Ordnung erwarten liess. van't Hoff hat derartige Fälle dadurch erklärt, dass eine Formelgleichung zwar wohl das quantitative Verhalten zwischen den miteinander reagierenden und den neu gebildeten Substanzen ausdrückt, nicht aber immer den wirklichen Mechanismus der Reaktion. Der Arsenwasserstoff zerfällt dann erst in Atomen As und H, nachher gruppieren diese sich zu Molekeln As_4 und H_2. Letzteres geht aber dermassen schnell, dass es den Anschein hat, als ob die Zersetzung in nur einer Phase verliefe nach der oben gegebenen Gleichung, während man in Wirklichkeit die Geschwindigkeit der Reaktion: $AsH_3 = As + 3H$ misst, welche monomolekular ist.

Ostwald stellt in seinem „Lehrb. der Allg. Chem. II." 2, S. 243 die Frage, wie bei einem derartigen in mehrern Phasen verlaufenden Vorgang die allgemein gültige Gleichung für den Gleichgewichtszustand:

$$K = \frac{c_1'^{m'} c_2'^{n'} \ldots}{c_1^{m} c_2^{n} \ldots}$$

seinen Wert beibehalten kann. Seine Antwort lautet, dass diese Formel in einem derartigen Fall deshalb keine Anwendung finden kann, weil man hier immer mit vollständig ablaufenden Reaktionen zu tun haben würde. Die primär gebildeten Reaktionsprodukte — bei der Zer-

[1]) van't Hoff, Études de dynamique chimique S. 84.

setzung von AsH_3 also die Atome As und H — werden augenblicklich aufs neue umgesetzt, ihre Konzentration bleibt während des ganzen Verlaufes äusserst gering und ist am Ende gleich Null; es wird also die Reaktion vollständig verlaufen müssen, und eine Umkehrung des Vorganges wird ausgeschlossen sein.

Ostwald meint dann, die Ordnung unvollständiger Reaktionen sollte immer übereinstimmen mit der Zahl der Molekeln, welche nach der Formelgleichung daran teilnimmt.

Es ist mein Zweck zu zeigen, dass theoretisch sehr gut eine Reaktion möglich ist, die anscheinend direkt verläuft, tatsächlich aber aus schnell aufeinander folgenden Umwandlungen besteht und dennoch zu einem Gleichgewichte zwischen Anfang- und Endsystem führt, und also auch umkehrbar ist.

Ich will anfangen darauf hinzuweisen, dass ein derartiger Fall bekannt ist durch die Untersuchungen von Smits und Wolff über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd[1]). Nach der Gleichung:

$$2\,CO = C + CO_2$$

würde diese Reaktion bimolekular sein, während sich nach den Experimenten herausstellte, dass sie monomolekular ist.

Es kam deswegen den genannten Forschern am wahrscheinlichsten vor, dass die Umwandlung in den zwei folgenden Phasen verlaufe:

$$\text{I.} \quad CO = C + O,$$

$$\text{II.} \quad O + CO = CO_2.$$

Bei $\pm 300^0$ war die Zersetzung von CO praktisch vollständig, aber bei 445^0 war sie schon deutlich unvollständig. Bei noch höhern Temperaturen verschiebt sich die Grenze immer mehr nach der Seite von CO. Bei 1000^0 fand Boudouard, dass umgekehrt $C + CO_2$ sich völlig zu $2\,CO$ umsetzen.

Durch Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung will ich ableiten, wie eine derartige Reaktion, welche aus mehrern aufeinanderfolgenden, jedoch nicht gesondert wahrnehmbaren Umwandlungen besteht, eine unvollständige sein kann, wie theoretisch ihr Verlauf ist, und welche die Bedingungen für den Gleichgewichtszustand sein werden.

Es sei mir erlaubt, von der Zersetzung von CO als konkretem Beispiel auszugehen, wobei ich mich der Vorstellung von Smits und Wolff über den Mechanismus dieses Vorganges anschliesse.

Von den zwei aufeinanderfolgenden Umwandlungen:

$$\text{I.} \quad CO = C + O,$$

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 199 (1903).

II. $O + CO = CO_2$,

darf man die zweite auch bei jenen hohen Temperaturen, bei welchen der Endzustand ein Gleichgewicht zwischen CO, C und CO_2 ist, allerdings als eine vollständige betrachten. Freie O-Atome sind ja beim Gleichgewicht praktisch nicht da. Sämtliche Atome O, welche durch Phase I. entstanden, werden nach II. fortgenommen. Wie ist es dennoch möglich, dass der ganze Vorgang nicht bis zum Ende abläuft, sondern vielmehr aufhört, wenn ein gewisser Teil CO in CO_2 und C umgewandelt ist, und wie ist es möglich, dass, von CO_2 ausgehend, der umgekehrte Vorgang stattfindet, und also die für sich vollständige Reaktion II. sich wirklich als umkehrbar darstellt? Dafür ist es nötig, dass I. eine Reaktion ist, die für sich nur über eine unendlich kleine Strecke ablaufen kann, jedoch dadurch einen merkbaren Verlauf bekommen kann, weil das eine der Reaktionsprodukte, nämlich die O-Atome, durch eine zweite Umwandlung fortgenommen werden. Praktisch verschwinden die entstandenen O-Atome sofort vollständig, in Wirklichkeit aber müssen am Ende welche übrig sein, damit es für die Umwandlungen I. und II., die wir jetzt beide als umkehrbar betrachten, Gleichgewicht gebe[1]). Für jede dieser zwei Phasen wenden wir das Gesetz der Massenwirkung an.

So ist die Geschwindigkeit von I.:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{CO} - k_2 C_O. \qquad \text{(I)}$$

C_{CO} ist die Konzentration von CO. Der Kohlenstoff ist eine feste Phase, seine Konzentration wird also eine konstante sein, ein Faktor von k_2. Die Geschwindigkeit der Umwandlung II. ist:

$$\frac{dy}{dt} = k_3 C_O . C_{CO} - k_4 C_{CO_2}. \qquad \text{(II)}$$

Im Gleichgewichtszustand müssen nun $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ beide $= 0$ sein, und also:

$$\frac{C_O}{C_{CO_2}} = \frac{k_4}{k_2} \quad \text{und:} \quad \frac{C_{CO_2}}{C_O . C_{CO}} = \frac{k_3}{k_4}.$$

Weil C_O äusserst klein ist, müssen die Verhältnisse $\frac{k_2}{k_1}$ und $\frac{k_3}{k_4}$ sehr gross sein.

---

[1]) Wenn man die Anwesenheit freier O-Atome annimmt, so werden auch wohl O_2-Molekeln da sein. Eine dritte Umwandlung, die hier stattfinden kann, ist also: $2O \rightleftarrows O_2$. Wie man leicht einsieht, gibt dies aber keine Verwicklung für die folgende Ableitung.

Durch Multiplikation dieser beiden Gleichgewichtskonstanten bekommt man:

$$\frac{C_{CO_2}}{C_{CO}^2} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = K.$$

Für die Konzentrationen von CO und CO_2 im Gleichgewichtszustande bleibt also dasselbe Verhältnis gültig, als wenn der Vorgang in nur einer Phase verlief:

$$2\,CO = C + CO_2.$$

Die beiden Differentialgleichungen (I) und (II) müssen nun den ganzen Verlauf des Vorganges darstellen. C_0 behält während des ganzen Vorganges einen äusserst kleinen Wert, also müssen die beiden Phasen immer gleichen Schritt halten, und darf man x und y fortwährend einander gleich setzen. Aber dann müssen auch $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ immer gleich sein, also:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 C_{CO} - k_2 C_0 = k_3 C_0 . C_{CO} - k_4 C_{CO_2}.$$

Hieraus finden wir für die sehr kleine, aber variable Grösse C_0:

$$C_0 = \frac{k_1 C_{CO} + k_4 C_{CO_2}}{k_2 + k_3 C_{CO}}.$$

Dies substituieren wir in eine der beiden Gleichungen und bekommen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{k_3 C_{CO}}{k_2 + k_3 C_{CO}} k_1 C_{CO} - \frac{k_2}{k_2 + k_3 C_{CO}} k_4 C_{CO_2}.$$

Für die totale sich umwandelnde Menge CO, welche die Summe von x und y ist, hat man also:

$$-\frac{dC_{CO}}{dt} = 2\frac{k_3 C_{CO}}{k_2 + k_3 C_{CO}} k_1 C_{CO} - 2\frac{k_2}{k_2 + k_3 C_{CO}} k_4 C_{CO_2}.$$

Wir haben jetzt für den zeitlichen Verlauf der beiden aufeinanderfolgenden Umsetzungen nur eine Gleichung, in welcher weder unendlich grosse, noch unendlich kleine Grössen vorkommen, denn k_2 und k_3 stehen nur in Verhältnissen, welche < 1 sind, und das äusserst kleine C_0 ist eliminiert. Wir bemerken dabei noch folgendes:

1. Für den Gleichgewichtszustand leiten wir aus dieser Gleichung ab:

$$k_1 k_3 C_{CO}^2 = k_2 k_4 C_{CO_2},$$

oder:

$$K = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}^2},$$

das ist also dasselbe wie früher aus den Differentialgleichungen für die beiden Phasen.

2. Geht man von reinem CO aus, so bekommt man für die Anfangsgeschwindigkeit:

$$-\left(\frac{dC_{CO}}{dt}\right)_o = 2\,\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 C_{CO}}\,C_{CO}^2.$$

Im allgemeinen ist nun der sicherste Weg zur Bestimmung einer Reaktionsordnung der, dass man die Anfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Ist erstere der $n$ten Potenz der Konzentration proportional, so ist die Reaktion eine der $n$ten Ordnung. Man sieht aber, dass in diesem Fall die Theorie nicht auf eine so einfache Beziehung führt; aus der hier gegebenen Formel kann man nicht vorher sagen, das Experiment werde zu einer bestimmten „Ordnung" der Reaktion führen[1]). Wir haben aber, was die theoretische Beziehung zwischen Anfangsgeschwindigkeit und Konzentration betrifft, noch ein Paradox zu lösen.

Aus der oben abgeleiteten Differentialgleichung für den kombinierten Verlauf der beiden Reaktionen:

$$CO = C + O$$

und:

$$O + CO = CO_2$$

folgt, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung von CO ist:

$$\frac{2k_1 k_3}{k_2 + k_3 C_{CO}}\,C_{CO}^2.$$

Aus den beiden einzelnen Gleichungen, woraus die totale abgeleitet ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{CO} - k_2 C_O,$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3 C_O . C_{CO} - k_4 C_{CO_2},$$

würde man aber einen andern Schluss ziehen. Im Anfang sind doch x und y absolut Null, also auch $C_O = x - y$. Auch wenn k_2 und k_3 sehr gross sind, würde man doch sicher sagen können, dass im Anfang:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_o = k_1 C_{CO} \text{ und: } \left(\frac{dy}{dt}\right)_o = 0,$$

d. h.: die Geschwindigkeit, womit die Zersetzung des CO anfängt, würde

[1]) Derartige mögliche Verhältnisse nicht erwägend, stellte Bodenstein (Diese Zeitschr. 29, 315. 1899) für die Bildungsgeschwindigkeit von H_2S die allgemeine Gleichung auf:

$$\frac{dk}{dt} = k C_{H_2}^m . C_S^n .$$

Aus seinen Experimenten meint er denn ableiten zu müssen: $m = 1$ und n ungefähr $= 1/2$. Eine nicht recht deutliche Erklärung wird weiter von ihm für dieses Resultat herangezogen.

einfach der Konzentration des CO proportional sein. Dies ist wohl richtig, aber nur im ersten Augenblick; die Menge freier O-Atome wird nie einen minimalen Wert überschreiten. Wenn also die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen im Anfang ganz verschieden sind, so kann solches doch nur einen sehr kurzen Moment dauern; sehr bald müssen sie einander gleich geworden sein. Man leitet dies auch aus den Gleichungen für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ ab:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{CO} - k_2 C_O,$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3 C_O . C_{CO} - k_4 C_{CO_2}.$$

Seien a die Anfangskonzentration von CO, x und y die umgesetzten Mengen nach beiden Reaktionen, so ist in einem bestimmten Augenblick:

$$C_{CO} = a - x - y, \qquad C_O = x - y, \qquad C_{CO_2} = y.$$

Für die zweiten Differentialquotienten gilt nun:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_1\left(\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt}\right) - k_2\left(\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}\right),$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = k_3(a - x - y)\left(\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}\right) - k_3(x - y)\left(\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt}\right) - k_4\frac{dy}{dt}.$$

Also am Anfang:

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_0 = -k_1^2 a - k_1 k_2 a,$$

$$\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)_0 = k_1 k_3 a.$$

k_2 und k_3 sind beide sehr gross, also ist $\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_0$ sehr gross negativ, $\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)_0$ sehr gross positiv. Dadurch werden die Geschwindigkeiten der beiden aufeinanderfolgenden Reaktionen, welche am Anfang sehr verschieden waren, sehr bald einander gleich geworden sein.

Bei der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit lässt man die Reaktion eine messbare Zeit verlaufen und berechnet $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ statt $\frac{dx}{dt}$. Die auf diese Weise gefundene Reaktionsgeschwindigkeit wird allerdings nicht $k_1 a$ sein, sondern $\frac{k_1 k_3 a^2}{k_2 + k_3 a}$.

3. Die verwickeltere Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit kann in zwei Fällen durch eine einfachere ersetzt werden. 1. Wenn k_2 das Produkt $k_3 \times C_{CO}$ bei weitem übertrifft, so ist:

$$-\frac{dC_{CO}}{dt} = 2\frac{k_3}{k_2}k_1 C_{CO}^2 - 2k_4 C_{CO_2},$$

das ist also eine Gleichung, als hätte man eine direkte Umwandlung:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2.$$

2. Wenn umgekehrt $k_3 \times C_{CO}$ viele Male grösser ist als k_2, so wird die Gleichung:

$$-\frac{dC_{CO}}{dt} = 2k_1 C_{CO} - \frac{k_2 k_4}{k_3}\frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}.$$

Aus den Experimenten von Smits und Wolff geht nun hervor, dass der letzte Fall in Wirklichkeit vorliegt. Bei den Temperaturen ihrer Versuche hatte die entgegengesetzte Reaktion keinen merklichen Einfluss, und so konnte die ganze Umwandlung der Formel entsprechen:

$$-\frac{dC_{CO}}{dt} = 2k_1 C_{CO},$$

d. h. wie eine monomolekulare verlaufen. Bedenkt man, dass k_2 die sehr kleine Konzentration der C-Atome als Faktor enthält, so ist es nicht wunderbar, dass k_2 viel kleiner ist als $k_3 C_{CO}$.

4. Für das Gleichgewicht haben wir zwei partielle Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_0}{C_{CO}} \quad \text{und:} \quad K_2 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{C_{CO_2}}{C_0 C_{CO}}.$$

K_1 ist sehr klein, K_2 sehr gross.

Die totale Gleichgewichtskonstante:

$$K = K_1 K_2 = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}^2}$$

hat hier bei verschiedenen Temperaturen sehr verschiedene Werte. Bei tiefern Temperaturen, bei welchen das Gleichgewicht ganz nach der Seite von CO_2 liegt, ist K sehr gross; bei höhern Temperaturen, bei welchen die Reaktion merklich umkehrbar wird, muss also K abnehmen, um schliesslich sehr klein zu werden, weil bei sehr hohen Temperaturen das Gleichgewicht ja in der Nähe des CO liegt.

Phase I: $CO = C + O$ ist nun endotherm, Phase II: $CO + O = CO_2$ exotherm, also wird bei Erhöhung von Temperatur K_1 grösser, K_2 kleiner werden[1]). $K = K_1 K_2$ wird also doch kleiner werden, weil die Wärmetönung von II grösser ist als diejenige von I.

Das Beispiel der Umwandlung von CO in C und CO_2 habe ich ausarbeiten können, weil es sich eignete zu einer einfachen mathema-

[1]) Jedoch wird auch bei hoher Temperatur K_1 immer noch klein, K_2 gross sein, weil C_0 immer äusserst klein ist.

tischen Formulierung; in den meisten Fällen wird diese bei derartigen Folgewirkungen sehr verwickelt. Im allgemeinen aber habe ich damit zeigen wollen:

1. dass chemische Vorgänge, welche anscheinend in einer, wirklich aber in zwei oder mehrern Phasen verlaufen, umkehrbar sein können, und dadurch auch unvollständige Reaktionen bestehen können, deren zeitlicher Verlauf nicht übereinstimmt mit der Zahl der Molekeln der Formelgleichung, sondern in verwickelterer Weise abhängt von den Konzentrationen der reagierenden Molekeln.

2. dass in einem derartigen Fall sogar die übliche Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k C_1^m C_2^n \ldots - k' C_1'^{m'} C_2'^{n'} \ldots$$

im allgemeinen keine Anwendung haben wird, und die Versuche zu keiner bestimmten Reaktionsordnung zu führen brauchen.

3. dass für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante dagegen die Formelgleichung, welches auch der Mechanismus der Umsetzung sein möge, ohne Nachteil benutzt werden kann.

Amsterdam, Mai 1904.

Antwort an Herrn Batschinski.

Von

G. Bakker.

In seiner Antwort (Diese Zeitschr. **47**, 743. 1904) hat Herr Batschinski durchaus recht, von Ungenauigkeiten und Missverständnissen zu reden. Indessen rührte die Zufügung: „Erwiderung hierzu" nicht von mir her. In meinem Manuskript stand nur: „Bemerkungen usw." Leider habe ich bei der Korrektur diese Zufügung übersehen. In jedem Falle danke ich Herrn Batschinski für seine Berichtigung, denn ich hatte mich für meine Bemerkungen mit einem Referat begnügt; dies muss ich sehr bedauern, und ich werde es künftig vermeiden. Es sei mir aber gestattet, noch einige weitere Bemerkungen zu machen.

In seiner Antwort ersetzt Batschinski in der Gleichung:

$$D_1 + D_2 = \frac{1}{b} - \frac{pVv}{b}, \qquad (1)$$

pV durch RT und bemerkt, dass bei niedern Temperaturen v nahezu konstant ist. Berechnet man $\frac{pV}{T}$ für Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur, so ist dieser Ausdruck wohl ungefähr konstant, aber für höhere Temperaturen wird es ganz anders. Statt der Beziehung (1) hat man dann:

$$D_1 + D_2 = \frac{1}{b} - \frac{RTv}{b} - pv + \frac{av}{bV} - \frac{av}{V^2},$$

und es muss abgesondert gezeigt werden, wie die drei letzten Glieder sich mit der Temperatur ändern. Allerdings kann man sich zufrieden geben nur zu zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen $D_1 + D_2$ nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung ungefähr eine lineare Funktion der Temperatur wird, aber besteht die Bedeutung des Gesetzes von Cailletet-Mathias nicht gerade hierin, dass $D_1 + D_2$ ziemlich genau bis zu der kritischen Temperatur eine lineare Funktion der Temperatur ist? Man hat ja doch so viel Temperaturfunktionen in der Physik, welche über einen gewissen Temperaturabstand als linear betrachtet werden können, aber in Wirklich-

keit ganz anderer Natur sind. Bei seiner Berechnung bis zu der kritischen Temperatur findet Batschinski denn auch eine maximale Differenz von etwa 29 %. Beachtet man, wie genau für verschiedene Körper dieses Gesetz der geraden Mittellinie zutrifft, so ist nach meiner Ansicht eine Differenz von 29% zu gross. Wenn Batschinski seine wertvolle Aufmerksamkeit meiner Notiz: „Die Dampfdruckformel und das Gesetz des geraden Durchmessers“[1]) schenken würde, so würde er vielleicht zugeben, dass die van der Waalssche Zustandsgleichung nicht so gut vereinbar ist mit dem Gesetz der geraden Mittellinie, wie er sich denkt. In § 3[2]) sagt Batschinski: „Betrachtet man die Gleichung von van der Waals als ein qualitatives Gesetz (was meiner Meinung nach der richtige Standpunkt ist), so werden die zwei genannten Gesetze völlig vereinbar.“ Ich frage aber: Hat dies viel Sinn, und ist es nicht gefährlich, von einem qualitativen Gesetz zu schliessen auf ein quantitatives? Dass die van der Waalssche Gleichung als qualitatives Gesetz sehr viel geleistet hat, darüber sind wir alle einverstanden, aber van der Waals selbst ist der erste, welcher zugibt, dass sie für die flüssigen Phasen viel zu wünschen übrig lässt.

Weiter kann man noch bemerken, dass die van der Waalssche Gleichung eine Isothermengleichung ist, und die Grösse a also für jede Temperatur einen andern Wert haben darf. Wenn man also durch diese Zustandsgleichung eine Auskunft über ein Temperaturgesetz geben will, so kann man es nicht umgehen, die Änderungen von a mit der Temperatur zu berücksichtigen.

II.

In seiner Notiz: „Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen“ sagt Batschinski[3]): „Bekanntlich hat Bakker für die Verdampfungswärme r einen Ausdruck angegeben, der in folgender Form dargestellt werden kann:

$$Mr = RT + \frac{27}{64}\frac{R^2 T_k^2}{p_k v}. \qquad (\alpha)$$

Hierin ist:

M die Molekularmasse,
v das Flüssigkeitsvolumen bei der absoluten Temperatur T,
T_k, p_k kritische Temperatur, resp. Druck,
R die Gaskonstante.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 646 (1895).
[2]) Antwort an Herrn G. Bakker (Diese Zeitschr. **47**, 744. 1904).
[3]) Diese Zeitschr. **43**, 369 (1903).

Bei der Prüfung dieser Gleichung hat sich ergeben, dass sie allzugeringe Werte für r gibt."

Es sei mir gestattet zu bemerken, dass die betreffende Beziehung:

$$\lambda = a(\varrho_1 - \varrho_2), \qquad (\beta)$$

worin ist:

λ innere Verdampfungswärme,
ϱ_1 Dichte der Flüssigkeit,
ϱ_2 Dichte des Dampfes,
a $2\pi\psi(D)$,
ψ eine Funktion, welche mit der Molekularattraktion zusammenhängt, und
D der „Durchmesser" des Moleküls

eine Formel ist für die innere Verdampfungswärme, während aus verschiedenen Gründen diese Funktion a ganz etwas anderes sein kann, als die Grösse a in der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Übrigens habe ich diese Beziehung unmittelbar aus den Molekularkräften abgeleitet[1]) und nicht mittels der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Schreibt man nun anstatt β die Beziehung α, so hat man also die äussere Arbeit $p(V-v)$ durch RT und die Dichte ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt, während die Grösse a der Formel (β) identifiziert ist mit der Grösse a der van der Waalsschen Zustandsgleichung, was im allgemeinen nicht zutrifft. Auf diese Weise wird also in meine Formel (β) mehr hineingelegt, als wirklich der Fall ist. Wenn also Batschinski sagt: „Darum betreffen mich die folgenden 17 Zeilen überhaupt nicht," so hat er insofern recht, dass es auch wirklich nicht nur darum ist. Das Missverständnis ist aber nur meine Schuld. In welcher Beziehung die Berichte über meine Arbeiten zu meiner Bemerkung steht, würde Batschinski sofort klar werden, wenn er ihnen seine wertvolle Aufmerksamkeit schenken wollte.

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.), S. 235.

's Gravenhage, 28. Mai 1904.

Referate.

78. Über den durch Strahlung verursachten Druck von E. F. Nichols und G. F. Hull (I. Phys. Review **13**, 307—320. 1901; II. Phys. Review **17**, 26—50 und 91—104. 1903; Proc. Amer. Acad. **38**, 557—599. 1903; Drudes Ann. **12**, 225—263. 1903). In der ersten Abhandlung wird experimentell nachgewiesen, dass der von einem Lichtstrahl ausgeübte Druck nicht weit von dem nach der Maxwell-Bartolischen Formel berechneten liegt; denselben Nachweis erbrachte ein Jahr vorher Lebedew (Rapports du congrès Internat. de Phys. **2**, 133. 1900). In der letzten Abhandlung gelingt es den Verff., die Versuchsfehler so weit zu reduzieren, dass der erhaltene Wert für den Druck des Lichtes nur um 1% von dem aus den elektromagnetischen und thermodynamischen Theorien abgeleiteten abweicht. Dies muss als eine bemerkenswerte Leistung angesehen werden, wenn man berücksichtigt, welchen grossen Schwierigkeiten die frühern Forscher auf diesem Gebiete begegnet sind.

Die Methode war im wesentlichen die, dass ein Lichtbündel von bekannter Intensität auf einen versilberten gläsernen Flügel fiel, der auf einer feinen Torsionswage aufgehängt war. Während Lebedew in seinen Versuchen das höchste erreichbare Vakuum verwendete, wurde hier die Beeinflussung durch das anwesende Gas auf eine andere Weise eliminiert. Versuche zeigten nämlich, dass die vom Gase herrührende Druckwirkung in eine Saugwirkung übergeht und bei zwei verschiedenen Gasdrucken durch Null hindurchgeht. Der eine Punkt liegt zwischen 11 und 20 mm, der andere zwischen 0·05 und 0·02 mm. Das Gebiet zwischen 11 und 20 mm wurde daher für die Messungen gewählt. Da der vom Lichte auf die Flügel ausgeübte Druck sich zeitlich nicht ändert, während die Wirkung des Gases in dem Masse steigt, als der Flügel sich erwärmt, so wurde die ballistische Methode verwendet und die Versuchsdauer möglichst kurz gehalten. Auf diese Weise war es möglich, die Gaswirkung auf einen Bruchteil eines Prozentes des gesamten Druckes zu reduzieren. Um die Gültigkeit desselben Gesetzes für alle Lichtarten nachzuweisen, wurden verschieden absorbierende Medien verwendet. Die endgültigen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Beobachteter Wert in 10^{-5} Dynen	Berechneter Wert in 10^{-5} Dynen	Beobacht. minus berechn. Wert in %
Durch Luft	$7{\cdot}01 \pm 0{\cdot}02$	$7{\cdot}05 \pm 0{\cdot}03$	$-0{\cdot}6$
Durch rotes Glas	$6{\cdot}94 \pm 0{\cdot}02$	$6{\cdot}86 \pm 0{\cdot}03$	$+1{\cdot}1$
Durch Wasser	$6{\cdot}52 \pm 0{\cdot}03$	$6{\cdot}48 \pm 0{\cdot}04$	$-0{\cdot}6$

G. N. Lewis.

---

79. Eine neuartige Konzentrationszelle; Eine thermoelektrische Theorie der Konzentrationszellen; Thermoelektromotorische Kraft ohne Temperaturunterschied; Die Rolle der thermoelektromotorischen Kräfte in einem Volta-

element von Henry S. Carhart (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 105—109. 1902; **2**, 123—129. 1902; **3**, 137—142. 1903; Phys. Review **16**, 248. 1903). In diesen Abhandlungen wird eine Anschauung über die Natur der Flüssigkeitselemente entwickelt, die teilweise mit den allgemein angenommenen Tatsachen der Elektrochemie übereinstimmt, zum Teil aber in direktem Widerspruch mit den Prinzipien der Thermodynamik steht. Der Verf. behauptet z. B., dass eine Konzentrationszelle aufgebaut werden kann, in welcher der Strom in solcher Richtung fliesst, dass der Konzentrationsunterschied vergrössert wird. Als Beweis führt er in der Abhandlung, betitelt: „Eine neuartige Konzentrationszelle", ein aus zwei Nickelelektroden und zwei Lösungen von Nickelsulfat von verschiedenen Konzentrationen aufgebautes Element an, in welchen der Strom in der Richtung von der konzentriertern zur verdünntern Lösung fliesst. Wenn die Tatsache selbst auch nicht zu bezweifeln ist, so bleibt doch die Frage offen, welches die Reaktion ist, welche den Stromdurchgang begleitet? — Unter gewöhnlichen Umständen ist Nickel in einer Nickelsalzlösung keine reversible Elektrode. Macht man die wahrscheinliche Annahme, dass die Nickelelektroden in diesem Falle als Sauerstoffelektrode wirken, so muss, wenn die beiden Lösungen mit Luft gesättigt sind, die Stromrichtung nicht von der Konzentration des Nickelsulfats, sondern von dem relativen Säuregehalt beider Lösungen abhängen. *G. N. Lewis.*

---

80. Das thermoelektrische Verhalten von Nickelnitrat von Wm. McClellan (Phys. Review **17**, 255—266. 1903). Die elektromotorische Kraft eines Elements, das sich aus zwei Platinelektroden in einer Nickelnitratlösung zusammensetzt, wird gemessen, wenn das eine Ende heiss, das andere kalt gehalten wird. In von Luft befreiten Lösungen ist die elektromotorische Kraft nahezu Null, woraus der Verf. schliesst, dass „die thermoelektrische Kraft des gebrauchten Elektrolyten nahezu Null ist." Der Verf. begeht den nur zu oft anzutreffenden Fehler, dass er die Natur der in dem Element durch einen Strom hervorgerufenen Änderung ganz ausser Acht lässt. Es ist von vornherein klar, dass im Falle zweier Platinelektroden, die von Gasen vollständig befreit sind und in eine reine Lösung von Nickelnitrat oder irgend einen ähnlichen Elektrolyten eingetaucht sind, keine Reaktion oder Änderung unter den obigen Bedingungen möglich ist, und daher auch keine elektromotorische Kraft entstehen kann. *G. N. Lewis.*

---

81. Geschichte des Wasserproblems von J. W. Mellor (Journ. Phys. Chem. **7**, 557—567. 1903). Eine von Mrs. Fulhame im Jahre 1794 veröffentlichte Abhandlung wird ans Licht gebracht; in derselben wird der Gedanke durchgeführt, dass eine grosse Anzahl von Reaktionen nur in Gegenwart von Wasser zustande kommt. Zur Erklärung wird angenommen, dass das Wasser an einer intermediären Reaktion teilnimmt, so dass es verbraucht und neugebildet wird. Die Abhandlung bildet einen interessanten Beitrag zur Geschichte der Katalyse.
G. N. Lewis.

---

82. Ein Apparat zur elektrolytischen Bestimmung von Metallen unter Verwendung einer rotierenden Kathode von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. **7**, 568—570. 1903). Ein für Unterrichtszwecke und Handelslaboratorien

geeigneter elektrolytischer Apparat wird beschrieben, in welchem die von Gooch empfohlene rotierende Kathode angewendet wird. *G. N. Lewis.*

---

83. Elektrolytische Kupferraffination von F. J. Schwab und J. Baum (Journ. Phys. Chem. **7**, 493—531. 1903). In der Absicht, die günstigsten Bedingungen zur technischen Raffination zu bestimmen, untersuchten die Verff. den Einfluss der Temperatur, der Stromdichte usw. auf die Qualität des erzeugten Kupfers, sowohl wie auf die Ökonomie des Prozesses. Sie gelangen zum Resultat, dass das am meisten ökonomische Verfahren in der Elektrolyse in bedeckten Trögen bei 70° und einer Stromdichte von $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ besteht. Im Gegensatz zu den Resultaten anderer Experimentatoren soll eine geringe Verunreinigung mit Eisen den ökonomischen Wirkungsgrad des Verfahrens nicht reduzieren.

G. N. Lewis.

---

84. Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht von wässerigem Amylalkohol von Clara C. Benton (Journ. Phys. Chem. **7**, 532—536. 1903). Der von Zawidski (**35**, 77) beobachtete Unterschied zwischen den Konzentrationen einer Flüssigkeit und des aus ihr erzeugten Schaumes wird auch im Falle von wässerigen Amylalkohollösungen gefunden. Der Schaum enthält einen grössern Prozentsatz an Alkohol als die ursprüngliche Lösung. *G. N. Lewis.*

---

85. Eine thermodynamische Notiz über die Theorie des Edisonschen Akkumulators von E. F. Roeber (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 195—218. 1902). Der Verf. bespricht die allgemeine Theorie der Akkumulatoren, in denen die verlaufende Reaktion zum Typus $M + RO = MO + R$ gehört; M und R bedeuten zwei Metalle oder Metalloxyde. In diesen Batterien, unter denen die Edisonsche die wichtigste ist, ist die E. M. K. unabhängig von der Konzentration der Elektrolyten, wenn dieselbe gleichförmig ist, dagegen abhängig, wenn die Konzentration des Elektrolyten an den beiden Elektroden verschieden ist. Der Verf. erklärt das Sinken der elektromotorischen Kraft eines solchen Elementes während des Stromdurchganges durch eine solche Konzentrationsänderung an den Elektroden und zeigt, auf welche Weise die E. M. K. thermodynamisch zu berechnen wäre, wenn diese Konzentrationsänderung und die Wanderungsverhältnisse im Elektrolyten bekannt wären. *G. N. Lewis.*

---

86. Einige Erscheinungen bei elektrolytischer Leitung von C. J. Reed (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **2**, 235—244. 1902). Wenn Lösungen von Kupfersulfat und Schwefelsäure von derselben Dichte durch eine poröse Membran getrennt werden, und ein Strom in der Richtung von der Kupfersulfatlösung zur Schwefelsäure durchgeleitet wird, so steigt das Niveau der letztern Lösung, während das der erstern sinkt. Der Verf. teilt das den Elektrolyten enthaltende Gefäss durch poröse Membranen in eine Anzahl von Abteilungen, von denen einige mit der einen Lösung, andere mit der zweiten Lösung gefüllt sind, und analysiert den Inhalt einer jeden Abteilung nach dem Durchgange des Stromes. Der Verf., der mit den Erscheinungen der elektrischen Endosmose nicht vertraut zu sein scheint, glaubt schliessen zu müssen, dass seine Resultate auf Fehler in den angenommenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen hinweisen.

G. N. Lewis.

---

87. Voltasche Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten von Eugene A. Byrnes (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **2**, 113—119. 1902). Rohe Messungen werden mitgeteilt über die elektromotorischen Kräfte einer Anzahl von scheinbar ganz planlos gewählten Elektroden in geschmolzenem Natron. Ein Versuch zur Eliminierung der thermoelektrischen Einflüsse wird nicht gemacht.

G. N. Lewis.

---

88. Bemerkung über das Gladstone-Tribesche Paar von Wilder D. Bancroft (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 65—67. 1902). Der Verf. hebt hervor, dass, obwohl die Wirkung des Kupfer—Zink-Paares von Gladstone-Tribe zweifelsohne elektrischer Natur ist, es indes nicht immer möglich war, dieselben Resultate mittels einer gewöhnlichen Voltaschen Zelle zu erzielen. Es wird gezeigt, dass in gewissen Fällen durch zweckmässige Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur das genannte Ziel sich erreichen lässt.

G. N. Lewis.

---

89. Der elektrolytische Gleichrichter von C. F. Burgess und Carl Hambuechen (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 147—161. 1902). Die Verff. zeigen, dass im elektrolytischen Gleichrichter nicht die ganze Aluminiumplatte als Elektrode dient, sondern nur einige Punkte auf derselben; der übrige Teil der Platte bleibt in permanenter Weise mit dem Oxyd überzogen. Der Hauptgrund für den schlechten Wirkungsgrad besteht darin, dass ein Strom auch in der umgekehrten Richtung hindurchgeht, und die Verff. teilen durch den Versuch ermittelte Kurven für diesen Strom im Falle verschiedener Elektrolyte mit. Bei Verwendung von geschmolzenen Salzen als Elektrolyt wird die Durchlässigkeit für den Strom entgegengesetzter Richtung auf ein Minimum reduziert und entsprechend der Wirkungsgrad erhöht. *G. N. Lewis.*

---

90. Die reversible Kupferoxydelektrode von Woolsey Mc. A. Johnson (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 187—193. 1902). Die in der Technik verwendete Kupferoxydelektrode in Kalilauge zeigt in allen Fällen, wo die Entladungsgeschwindigkeit nicht sehr gering ist, einen schlechten Wirkungsgrad. Während der Entladung fällt das Potential stufenweise, indem verschiedene Oxyde nacheinander gebildet werden. Die Kupferoxydelektrode hat gegen Wasserstoff im genannten Elektrolyt das Potential 0·730 Volt, die Kupferoxydulelektrode das Potential von 0·438 Volt. *G. N. Lewis.*

---

91. Potentialunterschiede zwischen metallischem Kadmium und Lösungen von Jodkadmium in verschiedenen Lösungsmitteln von Louis Kahlenberg (Trans. Amer. Electrochem. Soc. **2**, 89—91. 1902). Die Potentialdifferenzen in fünfzehn Zusammenstellungen von der Form $Cd \mid CdJ_2$ in X, wo X ein Nitril oder Amin bedeutet, gemessen gegen eine Normalelektrode, werden mitgeteilt. Die Werte bewegen sich zwischen $^1/_2$ und 1 Volt. *G. N. Lewis.*

---

92. Der Einfluss einiger im Kochsalz befindlicher Verunreinigungen auf die Ausbeute an Natron beim Amalgamverfahren von J. Wallace Walker

und Chas. S. Paterson (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 3, 185—194. 1903). Bei der Untersuchung der technischen Methode zur Darstellung von Natron aus Kochsalz durch das Amalgamverfahren wurde ein merkwürdiger Einfluss gewisser im Salze vorhandener Verunreinigungen auf die Ausbeute beobachtet. Die gewöhnlichen Verunreinigungen, Magnesium-, Kalzium- und Kaliumsalze, haben keinen Einfluss auf die Ausbeute an Natriumamalgam, dagegen bewirkt die geringste Spur von Nickel eine Abscheidung von Wasserstoff an Stelle von Natrium; ein Teil in 10000 bewirkt einen Verlust von 30% in der Ausbeute. Ein Zusatz von Eisensalz zu reinem Kochsalz hat keinen Einfluss; enthält aber das Kochsalz andere Verunreinigungen, wie z. B. Magnesium- oder Kalziumsalze, so bewirken Eisensalze noch grössere Verluste als Nickelsalze. Ein Teil in 10000 bewirkt einen Verlust von 30%. Die Verschlechterung des Wirkungsgrades wird begleitet von der Bildung einer Schlacke an der Oberfläche eines Amalgams. Die Verff. glauben, dass die Erscheinung der Bildung einer durch Wasser leicht zersetzlichen Verbindung zwischen Natrium und der Verunreinigung zuzuschreiben ist; die Annahme einer Lokalwirkung infolge der Bildung einer Substanz auf der Amalgamoberfläche, auf der die Überspannung gering ist, scheint wahrscheinlicher zu sein.

G. N. Lewis.

---

93. Ionengeschwindigkeiten in Lösungen in flüssigem Ammoniak von Edward C. Franklin und Hamilton P. Cady (Electrochem. Industry 1, 8. 1902). Die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist in flüssigem Ammoniak gewöhnlich grösser als in Wasser, was auf die grössere Beweglichkeit der Ionen zurückzuführen ist. Direkte Messungen der Ionengeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak bei $-33°$ durch Beobachtung der Verschiebungsgeschwindigkeit eines Meniskus, ergaben folgende Resultate:

$NH_4^{\cdot} - 0{\cdot}00133$;	$K^{\cdot} - 0{\cdot}00167$;	$Na^{\cdot} - 0{\cdot}00132$;
$Ag^{\cdot} - 0{\cdot}00103$;	$NO_3^{\prime} - 0{\cdot}00166$;	$Br^{\prime} - 0{\cdot}00168$.

Diese Geschwindigkeiten, gemessen in cm/sek für einen Spannungsabfall von 1 Volt pro cm, sind zwei- bis dreimal so gross, wie die entsprechenden Werte in Wasser bei 18°; sie stimmen ziemlich gut mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Werten überein.

G. N. Lewis.

---

94. Elektrische Metallabscheidung an rotierenden Kathoden von Y. G. Zimmermann (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 3, 245—250. 1903). Der Verf. bestätigt die Resultate früherer Experimentatoren, dass Kupfer sich auf rotierenden Kathoden besser abscheidet als auf ruhenden, und bekommt ähnlich günstige Resultate mit Nickel und Zink.

G. N. Lewis.

---

95. Eine experimentelle Studie einiger Elektrodeneffekte von H. M. Tory und H. T. Barness (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 3, 95—100. 1903). Messungen von Potentialunterschieden zwischen Metallen in von Luft befreitem Wasser und in Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltendem Wasser gaben konstante Werte von beträchtlicher Grösse. Die Ergebnisse zeigen deutlich, wie wichtig es oft ist, bei Messungen von elektromotorischen Kräften luftfreie Elektrolytlösungen zu verwenden.

G. N. Lewis.

---

96. Elektrolytische Zellen mit festem Elektrolyt von A. L. Marsh (Electrochem. Industry **1**, 246—247. 1903). Die elektromotorische Kraft einer Anzahl von Elementen mit festem Elektrolyt wurde gemessen. Als Beispiel sei angeführt ein Element, das sich aus Natrium, Kupfer und einer Schicht von Phosphorkupfer zusammensetzte; die elektromotorische Kraft desselben betrug 1·5 Volt. Die Phosphidschicht, deren Dicke nicht angegeben wird, hatte einen Widerstand von weniger als 15 Ohm pro qcm. *G. N. Lewis.*

---

97. Experimentelle Bestimmung der Einzelpotentiale der Alkalimetalle: Natrium und Kalium von Harrison Eastman Patten und William Ray Mott (Electrochem. Industry **1**, 450—451. 1903). Die Potentiale von Natrium und Kalium in einer Anzahl von verschiedenen Lösungen wurden gegen eine Normalelektrode, deren Potential zu — 0·56 Volt angenommen wurde, gemessen. Die Potentiale bewegten sich für Natrium zwischen 1·9 und 2·2 Volt; für Kalium zwischen 2·1 und 2·6 Volt. Die Tatsache, dass diese Potentiale in allen den verschiedenen Lösungen nahezu denselben Wert haben, erweckt beim Referenten den Verdacht, dass das gemessene Potential in den meisten Fällen dasjenige zwischen dem Metall und einer dünnen Schicht seines Hydroxyds ist. Als einer der Elektrolyte kam in sehr kaltem Alkohol gelöstes Lithiumchlorid zur Anwendung; darin folgen die Verff. dem Beispiele von Haber und Sack (Zeitschr. für Elektrochem. **8**, 245) und Reuter (Zeitschr. für Elektrochem. **8**, 80). Dem Referenten erscheint die Messung des Potentials von Natrium oder Kalium in Chorlithiumlösungen ebenso sinnlos wie etwa die Messung des Potentials von Zink in Kupfersulfat. *G. N. Lewis.*

---

98. Zur Theorie der Silkate von W. Vernadsky (Zeitschr. f. Kristallogr. **34**, 37—66. 1901). Die Arbeit enthält einen Versuch, bei den natürlichen Siliziumverbindungen, ähnlich wie bei Kohlenstoffverbindungen der organischen Chemie, bestimmte Annahmen über räumliche Anordnung der Atome zu bilden und den Silikaten Strukturformeln (mit Ketten- und Ringbildung) zuzuschreiben, mit deren Hilfe eine ausreichende und einfache Systematik der Silikate möglich erscheine. Ob aber so qualitative Reaktionen, wie etwa die Art der bei Einwirkung starker Mineralsäuren abgeschiedenen Kieselsäure: ob gallertartig oder pulverig, als grundlegende Unterscheidungsmerkmale herangezogen werden dürfen, erscheint zweifelhaft. Anhangsweise wird eine Klassifikation der wichtigsten natürlichen Silikate vom Verf. auf Grund seiner Anschauungen mitgeteilt. *E. Brauer.*

---

99. Über das Verschwinden und Wiedererscheinen des Magnetismus beim Erhitzen und Abkühlen von Magneteisenerz von F. Rinne (Centralbl. f. Miner. 1902, 294—305). Verf. bestimmte die Magnetisierbarkeit von Magnetitpulver und konstatierte, dass bei etwa 575° diese bis dahin langsam ansteigende Grösse plötzlich auf Null abfällt. Beim Abkühlen tritt die (etwas verschobene) rückläufige Erscheinung auf. Verf. nimmt zur Erklärung zwei (reguläre) Modifikationen des Magnetits an, von denen die oberhalb des obigen Umwandlungspunktes beständige nicht magnetisch ist. *E. Brauer.*

Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten.

Von

Harry C. Jones und **Frederick H. Getman**, Carnegie Research Assistant[1])[2]).

(Mit 23 Figuren im Text.)

Geschichtlicher Überblick.

Die vorliegende Untersuchung ist die Fortsetzung von Arbeiten, die in diesem Laboratorium während der letzten Jahre ausgeführt worden sind. Vor vier oder fünf Jahren war auf ganz andern Arbeitsgebieten, als die folgenden sein werden, bemerkt worden, dass konzentrierte Lösungen von Elektrolyten abnorm grosse Gefrierpunktserniedrigungen für Wasser ergaben, und ferner, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bei einer gegebenen Konzentration sowohl mit der Konzentrierung, wie mit der Verdünnung wächst; kurz, wenn die Konzentration als die eine Koordinate und die molekulare Gefrierpunktserniedrigung als die andere angetragen wird, so zeigt die Kurve ein wohldefiniertes Minimum.

Vier Untersuchungen[3]) auf diesem Gebiet sind bereits veröffentlicht worden. Diese enthalten erstens eine Studie über die durch die gelöste Substanz bei verschiedenen Konzentrationen verursachten Gefrierpunktserniedrigungen für Wasser und eine Arbeit über die Leitfähigkeit solcher Lösungen in der Nähe des Nullpunktes.

Da wir ein Minimum in der Gefrierpunktskurve gefunden hatten, wollten wir nachsehen, ob ein Minimum in der Leitfähigkeitskurve vor-

---

[1]) Dr. Getman wurde für 1903—1904 zum Carnegie Research Assistant ernannt. Die schnelle Ausführung dieser Arbeit ist deshalb nur durch eine Bewilligung der Carnegie-Institution möglich gemacht worden.

[2]) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von Wa. Ostwald.

[3]) Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900). — Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ. **23**, 512 (1900). — Jones und Getman, Diese Zeitschr. **46**, 244 (1903) und Amer. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

käme, und wenn, ob es bei derselben Konzentration, wie das der Gefrierpunktskurve einträte. Das Ergebnis war, dass, während fast alle Gefrierpunktskurven ausgeprägte Minima zeigten, nicht eine einzige Leitfähigkeitskurve auch nur Anzeichen eines Minimums erkennen liess. Es ist also klar, dass gleichgültig, welche Ursache bei konzentrierten Lösungen das Minimum in der Gefrierpunktskurve bedingt, sie doch keinen ähnlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausübt und folglich auch nicht die Dissoziation beeinflusst.

Nach einer sorgfältigen Würdigung aller damals bekannten Tatsachen gelangte Jones[1]) zu der Vermutung, dass in konzentrierten Lösungen solcher Verbindungen, wie sie untersucht worden waren, eine Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz entsteht — und zwar ein Hydrat.

Diese Vermutung wurde einigermassen durch die Tatsache gestützt, dass sämtliche Substanzen, die von Jones und Chambers, und Chambers und Frazer, die mit Jones zusammen arbeiteten, untersucht wurden, hygroskopisch waren. Es schien also ganz natürlich, dass diese Substanzen, die eine grosse Anziehungskraft für Wasser haben, sich mit ihm in konzentrierten Lösungen bereitwillig verbinden und so Hydrate bilden.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die solche Substanzen bedingten, war nicht nur abnorm gross, sondern zwei- oder selbst dreimal so gross, wie die Berechnung aus ihrer Dissoziation ergab. Im allgemeinen wurde beobachtet, dass diejenigen Substanzen, die am stärksten Wasser anziehen, in konzentrierten wässerigen Lösungen die grössten Gefrierpunktserniedrigungen geben.

Das Problem wurde dann von Jones und Getman systematischer aufgenommen, indem alle Arten von Elektrolyten untersucht wurden. Sie fanden, dass die obigen Erscheinungen allgemeinen Charakters waren. Die meisten von ihnen untersuchten Substanzen zeigten eine abnorm grosse Gefrierpunktserniedrigung in konzentrierten wässerigen Lösungen und auch ein Minimum in der Gefrierpunktskurve. Die Leitfähigkeiten der Lösungen wurden gemessen, und die Leitfähigkeitskurven waren ganz regelmässig, ohne bei irgend einer Verdünnung ein Minimum zu zeigen.

Die Brechungskoeffizienten wurden ebenfalls, und zwar mit einem Pulfrichrefraktometer gemessen, und die Ergebnisse in Kurven aufgetragen, um zu sehen, ob etwa Minima vorhanden seien. Die Licht-

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 103 (1900).

brechungskurven waren aber alle nahezu gerade Linien, ohne jede Anzeigen eines Minimums bei irgend einer Konzentration.

Diese Tatsachen stimmen alle mit der Theorie von den Hydraten in solchen Lösungen überein, und eine weitere Beziehung fand sich in dieser Fortsetzung der Arbeit, die ebenfalls zugunsten dieser Theorie spricht: Wenn Hydrate in konzentrierten Lösungen vorhanden sind, dann müssen diejenigen Substanzen, die mit der grössten Wassermenge aus der Lösung auskristallisieren, in Lösung die komplexesten Hydrate bilden. Dass offenbar eine solche Beziehung besteht, wurde durch den Vergleich der verschiedenen früher untersuchten Chloride wahrscheinlich gemacht.

Die Chloride der Alkalimetalle kristallisieren ohne Kristallwasser und zeigen für Wasser viel geringere Gefrierpunktserniedrigungen als die Chloride der alkalischen Erden, die mit sechs Molekeln Wasser kristallisieren. Baryumchlorid, das mit zwei Molekeln Kristallwasser auskristallisiert, gibt wiederum eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung als die entsprechenden Strontium- und Kalziumchloride mit sechs Molekeln Kristallwasser.

Die zweite Untersuchung von Jones und Getman[1]) behandelte die Chloride, Nitrate und Sulfate von Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer und Aluminium. Viele Beziehungen zwischen Kristallwasser und Gefrierpunktserniedrigung wurden gefunden; da die wichtigern aber später wieder aufgenommen werden sollen, werden sie jetzt in dieser Verbindung nicht ausführlicher behandelt. Die Ergebnisse dieser Arbeit lagen so vollständig zugunsten der Richtigkeit der Theorie, dass in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten Hydrate vorhanden sind, dass die Zusammensetzung der von einer Anzahl Stoffe gebildeten Hydrate berechnet wurde.

Zur Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate war es erforderlich, die spezifischen Gewichte der Lösungen zu kennen, wie man später in dieser Arbeit noch sehen wird, und so wurden sie denn bestimmt. Die Anzahl Grammmolekeln Wasser, die in die Verbindung eingingen, wurde als eine Koordinate angetragen, die Konzentration der Lösung als die andere, und wir erhielten so auch sehr befriedigende Kurven.

Von allen den damals untersuchten Substanzen gaben Aluminiumchlorid und -nitrat die grössten Gefrierpunktserniedrigungen; sie betrugen bei der grössten untersuchten Konzentration etwas mehr, als das Sechsfache der aus ihrer Dissoziation berechneten Ge-

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

frierpunktserniedrigung. Bei dieser Konzentration war jede Salzmolekel mit über dreissig Wassermolekeln in Lösung verbunden.

Apparat und Methodik für diese Arbeit.

Zum Zwecke der Messung von Gefrierpunkten konzentrierter Lösungen kann man natürlich das gewöhnliche Beckmannsche Thermometer nicht gebrauchen. Wir verschafften uns zwei Thermometer nach Beckmann; der Umfang des einen war 12°, eingeteilt in Fünfzigstel Grad, der des andern betrug 25°, in Zwanzigstel Grad geteilt. Für Temperaturen unter — 25° wurde ein Alkoholthermometer benutzt, dies ging bis — 55° und war in halbe Grade eingeteilt.

Als Kältemischungen wurden Gemenge von Salz und Eis benutzt, deren Zusammensetzung je nach der gewünschten Temperatur geändert wurde. Diese Mischung wurde zum Gefrieren solcher Lösungen benutzt, deren Gefrierpunkte nicht unter — 15° lagen. Mischungen aus Kalziumchlorid und Eis wurden bis — 25° angewendet, während ein Gemenge aus fester Kohlensäure und Alkohol zum Gefrieren derjenigen Lösungen benutzt wurde, deren Gefrierpunkte unter — 25° lagen.

In jedem Einzelfall hatte die Kältemischung eine Temperatur, die gerade dazu genügte, die fragliche Lösung zum Gefrieren zu bringen. So wurden Fehler, die von zu kalten Gefriermitteln herstammen könnten, auf ein Minimum reduziert. Jedesmal, wenn feste Kohlensäure und Alkohol als Kältemischung benutzt wurden, wurde das Rohr, das die Lösung enthielt, in das Gemisch eingetaucht, bis alles Eis ausgeschieden war. Dann wurde es aus dem Bade entfernt, und das Temperaturgleichgewicht stellte sich von selbst ausserhalb des Bades ein. Bei diesen sehr grossen Konzentrationen waren die Gefrierpunktsbestimmungen viel ungenauer als bei verdünntern Lösungen. Der Fehler in den konzentriertesten Lösungen betrug wahrscheinlich einen halben Grad.

Eine Frage musste naturgemäss in Verbindung mit den Gefrierpunkten von Lösungen grosser Konzentrationen auftauchen: scheidet sich reines Eis aus solchen Lösungen ab, oder ist der feste Körper, der sich abscheidet, ein Gemisch aus dem festen Lösungsmittel und der gelösten Substanz? Dieser Punkt ist von besonderer Wichtigkeit, wenn man ihn an möglichst konzentrierten Lösungen untersucht, und zwar wegen der möglichen Bildung eines Kryohydrats.

Es wurde ein verhältnismässig einfaches Mittel gefunden, um festzustellen, ob der kryohydratische Punkt in einem bestimmten Falle schon erreicht sei. Wenn sich das Kryohydrat auszuscheiden begann, blieb das Thermometer auf einer praktisch konstanten Temperatur stehen, falls

sich die Lösung einige Zeit im Kältegemisch befand. Gerade dies war zu erwarten. Wenn anderseits der ausgeschiedene feste Körper das reine Lösungsmittel und kein Kryohydrat war, so musste das Thermometer allmählich fallen, je mehr Lösungsmittel in die feste Phase überging, da ja die Lösung immer konzentrierter wurde. Ferner verläuft der Vorgang so, dass es verhältnismässig einfach ist, mechanisch den Punkt zu finden, bei dem die gelöste Substanz sich auszuscheiden beginnt. Wenn dies nämlich stattgefunden hat, und man den Rührer an den Wänden des Rohres auf und ab reibt, so fühlen sich dieselben sandig an. Wenn sich aber reines Eis aus der Lösung abscheidet, hat diese Erscheinung nicht statt.

Für die folgenden Substanzen wurden die konzentriertesten Lösungen benutzt, die man mit Sicherheit verwenden konnte. In wenigen Fällen bedeutete das Ende der Thermometerteilung die Grenze für den Versuch, während in einigen andern Fällen die begrenzte Materialmenge uns das Erreichen der Löslichkeitsgrenze bei den Gefrierpunkten der Lösungen unmöglich machte.

Bei allen Gefrierpunktsbestimmungen wurde die richtige Korrektion für die durch das ausgeschiedene Eis bewirkte Konzentrierung der Lösung angebracht.

Die Leitfähigkeiten der konzentriertern Lösungen konnten in keiner der gewöhnlichen Formen von Leitfähigkeitsgefässen gemessen werden, da in diesen Gefässen der Widerstand so klein war, dass ein scharfes Minimum im Telephon nicht erreicht werden konnte.

Die Form des zu diesem Zwecke konstruierten und dann benutzten Gefässes ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die aufrechten Arme sind 13 cm lang, sie haben 13 mm lichte Weite und sind oben durch eingeschliffene Glasstopfen verschlossen. Die Platinelektroden haben 8 mm Durchmesser. Die Zelle wurde mit zehntelnormaler Schwefelsäure geeicht. Mit diesem Hilfsmittel konnten wir den Widerstand der konzentriertesten Lösungen, die wir benutzten, sehr befriedigend bestimmen.

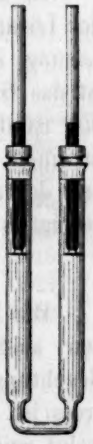


Fig. 1.

Die Leitfähigkeiten der verdünntern Lösungen wurden wie gewöhnlich in der Zelle nach Arrhenius bestimmt. Bei allen Leitfähigkeitsbestimmungen wurde die Kohlrauschsche Methode angewandt.

Die Brechungsvermögen wurden mit einem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt.

Ergebnisse für Elektrolyte.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse angegeben, die wir mit Elektrolyten seit der Veröffentlichung unserer letzten Arbeit[1]) erhalten haben.

In den Gefrierpunktstafeln ist m die Konzentration in Grammmolekeln, Δ die Gefrierpunktserniedrigung, korrigiert für die Konzentrationsänderung, die durch das ausgeschiedene Eis bedingt ist, und $\frac{\Delta}{m}$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

In den Leitfähigkeitstafeln ist v das Volumen der Lösung, d. h. die Anzahl Liter, in der eine Grammmolekel des Elektrolyten enthalten ist. μ_v ist die molekulare Leitfähigkeit, und a die Dissoziation in Prozenten.

In den Zahlen für die Brechungsexponenten ist m die Konzentration in Grammmolekeln ausgedrückt, λ ist die Ablesung am Pulfrichschen Refraktometer, und n der Brechungsindex, der sich aus der Formel berechnet:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2\lambda},$$

wobei N der Brechungsindex des Prismas ist.

In den Tafeln für spezifische Gewichte ist m die Konzentration der Lösung in Grammmolekeln, $w_{\text{Lösung}}$ ist das Gewicht von 25 ccm der Lösung, w_{Salz} das Gewicht des Salzes in 25 ccm der Lösung, und w_{H_2O} ist das Gewicht des Wassers in 25 ccm Lösung. Die Korrektion endlich ist der prozentuale Unterschied zwischen dem Gewicht an Wasser in einem Liter Lösung und dem von 1000 ccm Wasser. Die Wichtigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmung wird später in dieser Arbeit gezeigt werden.

Lithiumsalze.

Die Ergebnisse, die mit Lithiumbromid und -jodid gewonnen wurden, sind in Tafel 1—7 gegeben. An den Zahlen verdient besondere Beachtung, dass die Gefrierpunktserniedrigung durch Lithiumsalze sehr gross ist. Sie ist viel grösser, als sie irgend ein anderer binärer Elektrolyt zeigt.

LiBr.

Tabelle 1. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·121	0·460°	3·80
0·242	0·905	3·74

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

m	Δ	Δ/m
0·484	1·940	4·07
0·969	4·275	4·41
1·940	10·300	5·31
3·880	30·500	7·86
4·850	44·000	9·09

μ_∞ 0° = 61.

Tabelle 2. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	a
0·21	26·0	42·0
0·26	29·35	48·0
0·51	37·30	61·0
1·03	44·15	72·0
2·06	46·40	76·0
4·13	52·07	85·0
8·26	52·84	87·0

Tabelle 3. Bestimmung von Brechungskoeffizienten.

m	λ	n
0·121	67° 00′	1·32711
0·242	66 40	1·32869
0·484	66 00	1·33191
0·969	64 45	1·33810
1·94	62 20	1·35062
3·88	58 00	1·37455

Tabelle 4. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·121	25·1337	0·2631	24·8706	0·52
0·242	25·3706	0·5263	24·8443	0·62
0·484	25·6894	1·0527	24·6367	1·45
0·969	26·4362	2·1105	24·3257	2·70
1·940	27·9251	4·2195	23·7056	5·18
3·880	30·8842	8·4390	22·4452	6·22
4·850	32·1521	10·5487	21·6034	13·59

LiJ.

Tabelle 5. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·080	0·296°	3·70
0·161	0·588	3·65
0·322	1·218	3·79
0·645	2·700	4·19
1·290	6·140	4·75
2·580	16·200	6·28
3·22	25·000	7·76
5·16	59·000	11·43

μ_∞ 0° = 52·5.

Tabelle 6. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	a
0·18	23·63	45·0
0·31	34·27	65·0
0·38	42·0	80·0
0·77	42·5	81·0
1·55	46·44	88·0
3·10	49·50	94·0
6·21	49·65	95·0
12·50	51·4	98·0

Tabelle 7. Bestimmungen von spezifischen Gewichten.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·080	25·1427	0·2678	24·8749	0·50
0·161	25·3482	0·5389	24·8093	0·76
0·322	25·7813	1·0779	24·7034	1·19
0·645	26·6130	2·1341	24·4789	2·08
1·29	28·1726	4·3183	23·8533	4·59
2·58	31·2754	8·6365	22·5389	9·84
3·22	32·9292	10·7789	22·1503	11·40
5·16	37·5566	17·2731	20·2835	18·87

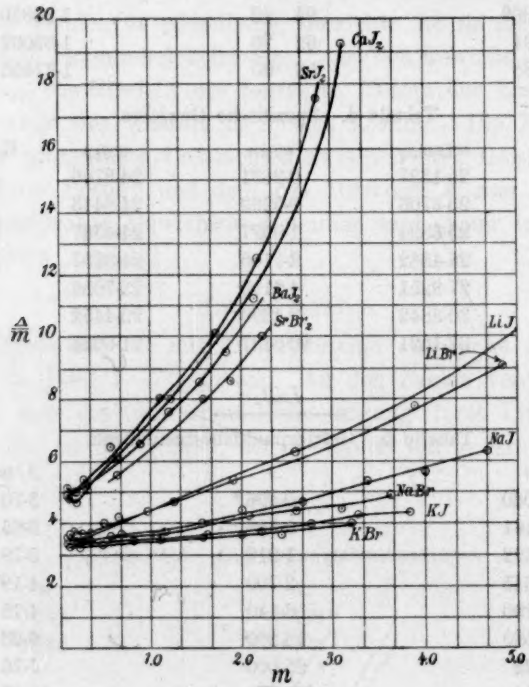


Fig. 2.

Lithiumjodid zeigt eine sogar noch grössere Gefrierpunktserniedrigung in Wasser als Lithiumbromid, da bei einer Konzentration von 5.16-normal die molekulare Erniedrigung bis zu 11,43 steigt. Diese Ergebnisse für die Lithiumsalze sind in Fig. 2 aufgezeichnet.

Fig. 3 zeigt die Leitfähigkeitskurven von Lithiumbromid und Lithiumjodid.

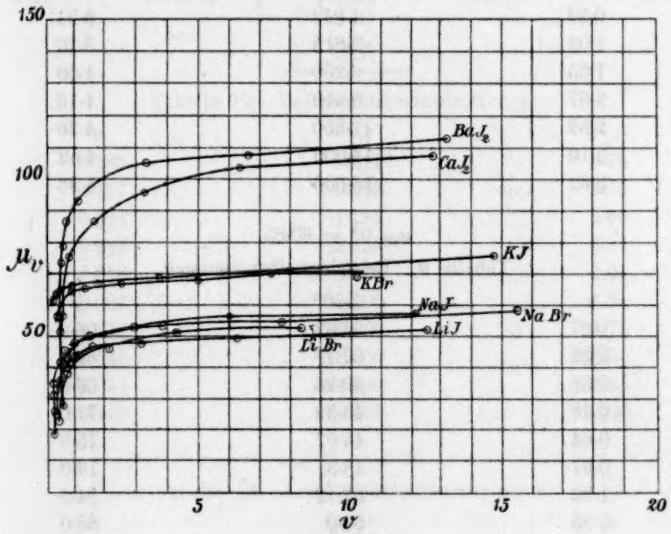


Fig. 3.

Die Brechungsexponenten des Lithiumbromids wurden bestimmt; diejenigen des Jodids sind nicht gemessen worden, da sie zufällig übersehen wurden. Diese Ergebnisse bieten keine Besonderheiten von besonderm Interesse. Wenn der Brechungsindex als die eine Koordinate und die Konzentration als die andere angetragen werden, ergibt sich eine gerade Linie.

Natriumsalze.

Die Zahlen für Natriumbromid und Natriumjodid sind in den Tabellen 8—15 gegeben. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind bei gleichen Konzentrationen viel kleiner, als die durch die Lithiumsalze bedingten. Jedoch sind sie noch beträchtlich grösser, als die durch die entsprechenden Kaliumsalze verursachten Erniedrigungen. Diese Ergebnisse sind in Fig. 2 aufgezeichnet.

Die Leitfähigkeitskurve der Natriumsalze ist in Fig. 3 zu sehen.

Die Brechbarkeiten bieten keine Eigenheiten von besonderm Interesse, wenn die Kurven gezeichnet werden, ergeben sich nahezu gerade Linien.

NaBr.

Tabelle 8. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·07	0·245°	3·77
0·13	0·462	3·55
0·26	0·907	3·49
0·52	1·842	3·54
1·03	3·815	3·70
1·55	6·200	4·00
2·07	8·610	4·16
2·59	11·350	4·36
3·10	14·000	4·52
3·62	18·000	4·98

μ_∞ 0° = 60·85.

Tabelle 9. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	a
0·27	34·52	56·0
0·32	37·78	62·0
0·38	40·26	66·0
0·48	43·39	71·0
0·64	46·07	75·0
0·97	48·31	79·0
1·92	51·12	84·0
3·85	54·0	88·0
7·69	55·38	91·0
15·38	59·02	97·0

Tabelle 10. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·07	67° 80′	1·32648
0·13	67 00	1·32711
0·26	66 37	1·32893
0·52	65 50	1·33272
1·03	64 21	1·34012
1·55	63 00	1·34710
2·07	61 40	1·35418
2·59	60 50	1·36283
3·10	59 10	1·36794
3·62	58 15	1·37408

Tabelle 11. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·07	25·1144	0·1802	24·9342	0·26
0·13	25·2390	0·3348	24·9042	0·38
0·26	25·4923	0·6695	24·8228	0·71
0·52	25·9538	1·3390	24·6128	1·54

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
1·03	27·0571	2·6780	24·3791	2·48
1·55	28·0156	3·9912	24·0244	3·90
2·07	29·0257	5·3302	23·6955	5·22
2·59	29·9884	6·6942	23·2942	6·82
3·10	30·9610	7·9825	22·9788	8·09
3·62	31·9614	9·3215	22·6399	9·44

NaJ.

Tabelle 12. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·083	0·314°	3·76
0·167	0·595	3·56
0·334	1·186	3·55
0·669	2·437	3·64
1·338	5·370	4·01
2·007	8·700	4·34
2·676	12·720	4·75
3·345	18·000	5·38
4·014	23·000	5·65
4·683	29·500	6·30

μ_∞ 0° = 62·36.

Tabelle 13. Leitfähigkeitsbestimmungen.

v	μ_v 0°	a
0·15	19·69	31·0
0·18	26·43	42·0
0·21	30·83	49·0
0·25	34·97	56·0
0·29	37·41	59·0
0·37	41·77	67·0
0·50	45·50	73·0
0·75	46·50	74·0
1·49	50·28	80·0
2·98	53·21	85·0
6·00	56·75	91·0
12·05	58·66	94·0

Tabelle 14. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·083	66° 57′	1·32735
0·167	66 33	1·32925
0·334	65 49	1·33280
0·669	64 22	1·34004
1·338	61 33	1·35481
2·007	59 20	1·36868
2·676	56 30	1·38319

m	λ	n
3·345	54° 15	1·39639
4·014	51 53	1·41053
4·683	49 31	1·42481
5·352	47 10	1·43903
6·693	42 39	1·46613

Tabelle 15. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·083	25·1829	0·3112	24·8717	0·51
0·167	25·4127	0·6262	24·7865	0·85
0·334	25·9057	1·2525	24·6532	1·39
0·669	26·8641	2·5088	24·3553	2·58
1·338	28·7856	5·0175	23·7681	4·93
2·007	30·6241	7·5262	23·0979	7·61
2·676	32·5596	10·0350	22·5240	9·90
3·345	34·3926	12·5437	21·8489	12·60
4·014	36·2184	15·0525	21·1659	15·34
4·683	38·1687	17·5612	20·6075	17·57

Kaliumsalze.

Die auffälligste Tatsache der Ergebnisse für Kaliumbromid und Kaliumjodid (Tabelle 16—21) ist die verhältnismässig kleine Gefrierpunktserniedrigung, die sie in Wasser zeigen. Sie ergeben viel kleinere Werte als die entsprechenden Natriumsalze. Dies ist, wie wir sehen werden, von Wichtigkeit für die Theorie, die später in dieser Arbeit entwickelt werden soll, und die die abnorm grossen Gefrierpunktserniedrigungen, die durch konzentrierte Lösungen bewirkt werden, im allgemeinen erklären soll.

Die durch die Kaliumsalze verursachten Gefrierpunktserniedrigungen sind in den Kurven in Fig. 2 aufgetragen, und die Leitfähigkeiten in Fig. 3. Die Brechbarkeiten sind vollständig normal. Die Dissoziation des Kaliumbromids bei 0° und die spezifischen Gewichte der Kaliumsalze wurden nicht ermittelt, da ja die Gefrierpunktserniedrigungen nicht sehr von den aus der Dissoziation berechneten abwichen.

KBr.

Tabelle 16. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·099	0·335°	3·35
0·199	0·670	3·35
0·399	1·345	3·36
0·799	2·730	3·41
1·199	4·270	3·56
1·598	5·850	3·65

m	Δ	Δ/m
1·998	7·440	3·72
2·397	9·000	3·76
3·196	12·820	4·01

Tabelle 17. Leitfähigkeitsbestimmungen.

v	μ_v 0°
0·31	57·64
0·42	60·10
0·50	64·20
0·62	64·60
0·83	65·00
1·25	66·95
2·50	67·14
5·02	69·0
10·10	69·5

Tabelle 18. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·099	67° 8′	1·32648
0·199	66 49	1·32798
0·399	66 15	1·33069
0·799	65 60	1·33634
1·199	64 20	1·34174
1·598	63 00	1·34710
1·998	61 53	1·35302
2·397	60 55	1·35824
3·196	59 10	1·36794

$\frac{KJ}{}$

Tabelle 19. Gefrierpunktsbestimmungen

m	Δ	Δ/m
0·068	0·223°	3·43
0·137	0·473	3·46
0·273	0·945	3·46
0·547	1·873	3·43
1·094	3·880	3·54
1·641	6·120	3·73
2·188	8·500	3·88
2·735	10·900	3·99
3·282	13·600	4·14
3·829	16·550	4·32

μ_∞ 0° = 76·2.

Tabelle 20. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	a
0·22	61·2	80·0
0·26	63·6	83·0

v	μ_v^0	a
0·30	63·8	83·8
0·36	64·0	84·0
0·46	64·7	85·0
0·61	66·0	86·0
0·91	67·0	87·0
1·82	67·4	88·0
3·67	69·5	91·0
7·30	70·0	92·0
14·70	70·63	93·0

Tabelle 21. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·068	67° 00′	1·32711
0·137	66 45	1·32829
0·273	66 50	1·33150
0·547	64 55	1·33762
1·094	62 30	1·34974
1·641	60 30	1·33053
2·188	58 30	1·37170
2·735	56 30	1·38319
3·282	54 37	1·39422
3·829	52 50	1·40482

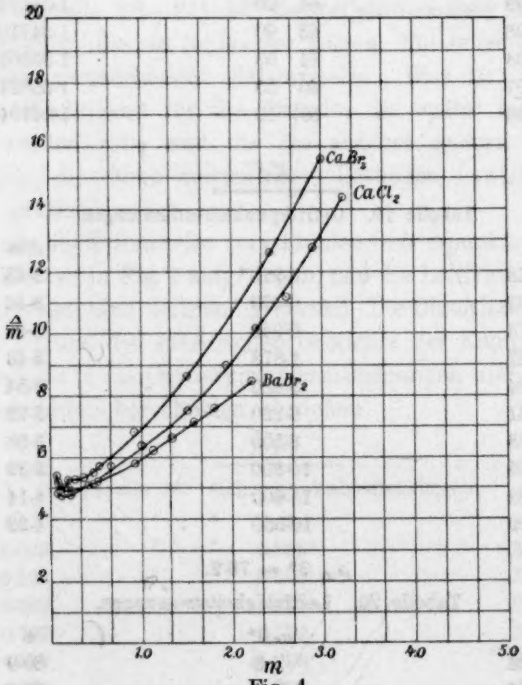


Fig. 4.

Kalziumsalze.

Vier Kalziumsalze wurden untersucht, das Chlorid, das Bromid, das Jodid und das Nitrat. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 22—37 gegeben. Die Gefrierpunktserniedrigungen der verdünntern Lösungen von Kalziumbromid und Kalziumchlorid sind der Arbeit von Jones und Chambers entnommen und dieser Arbeit einverleibt worden, um die Kurven (Figg. 2 und 4) zu vervollständigen.

Die Kalziumsalze sind die ersten ternären Elektrolyte, die in dieser Arbeit in Betracht gezogen werden, die Haloidsalze der Alkalimetalle sind ja binäre Elektrolyte. Wir sind erstaunt über die sehr grossen Gefrierpunktserniedrigungen, die die Haloidsalze des Kalziums zeigen.

Eine dreifach normale Lösung von Kalziumchlorid gibt eine molekulare Erniedrigung von 14, eine dreifach normale Lösung von Kalziumbromid gibt eine molekulare Erniedrigung von rund 15, während eine dreifach normale Lösung von Kalziumjodid eine molekulare Erniedrigung von etwa 19 zeigt. Diese Werte sind, wie wir noch sehen werden, das Mehrfache der aus ihrer Dissoziation berechneten Werte. Die Wichtigkeit dieser Tatsache wird später in dieser Arbeit gezeigt werden.

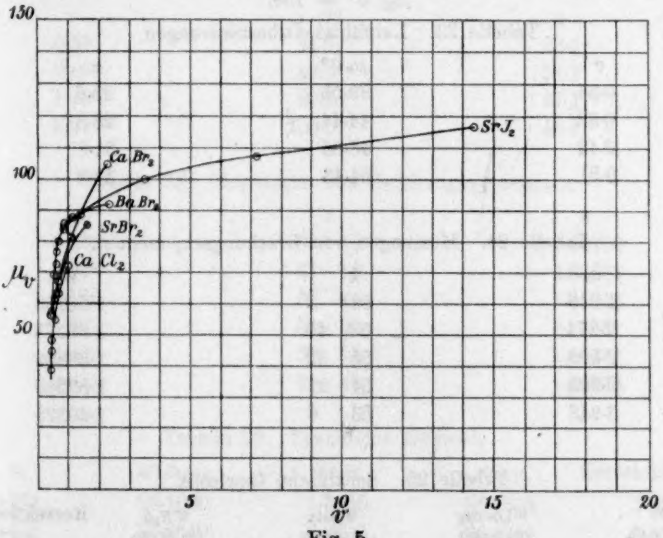


Fig. 5.

Die Leitfähigkeitskurven der Kalziumsalze sind in den Figg. 3, 5 und 12 aufgezeichnet. Die Brechungsexponenten für Kalziumchlorid, Kalziumbromid und Kalziumnitrat sind in Fig. 6 angetragen. Diese Brechbarkeitskurven sind wie nahezu alle, die wir bestimmt haben, fast gerade Linien.

$CaCl_2$

Tabelle 22. Gefrierpunktsbestimmungen.

m		Δ	Δ/m
0·102	[1])	0·505°	4·98
0·153		0·752	4·91
0·204		1·012	4·96
0·255		1·267	4·97
0·306		1·537	5·02
0·408		2·104	5·16
0·510		2·681	5·26
0·612		3·348	5·47
1·000		6·345	6·345
1·500		11·296	7·531
2·000		17·867	8·934
1·949		17·710	9·03
2·274		23·000	10·11
2·598		29·000	11·16
2·923		37·400	12·79
3·248		46·500	14·32

μ_∞ 0° = 154.

Tabelle 23. Leitfähigkeitsbestimmungen.

v	μ_v 0°	α
0·34	39·55	25·6
0·38	44·44	28·8
0·42	48·83	31·8
0·51	54·43	34·8

Tabelle 24. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
1·949	58° 3′	1·36859
2·274	56 45	1·38173
2·598	55 32	1·38882
2·923	54 21	1·39580
3·248	53 6	1·40323

Tabelle 25. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
1·949	29·2182	5·4112	23·8070	4·77
2·274	29·8363	6·2992	23·5370	5·85
2·598	30·4502	7·2150	23·2352	7·05
2·923	31·1440	8·0780	23·0660	7·74
3·248	31·7437	9·0188	22·7249	9·10

[1]) Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

$CaBr_2$.

Tabelle 26. Gefrierpunktsbestimmungen.

m		Δ	Δ/m
0·0435		0·228°	5·24
0·0871		0·445	5·11
0·1306		0·664	5·07
0·1742	[1])	0·904	5·18
0·2613		1·368	5·23
0·3484		1·847	5·30
0·4355		2·397	5·50
0·5226		2·949	5·60
0·452		2·340	5·18
0·903		6·200	5·86
1·506		13·100	8·69
1·807		17·500	9·07
2·409		30·500	12·66
3·011		47·000	15·61

$\mu_\infty 0° = 218.$

Tabelle 27. Leitfähigkeitsmessungen.

v	$\mu_v 0°$	α
0·55	61·7	28·3
0·66	68·3	31·3
1·10	80·9	37·1
2·21	105·5	48·4

Tabelle 28. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·452	64° 10′	1·34106
0·903	61 16	1·35661
1·506	57 43	1·37616
1·807	53 30	1·38581
2·409	52 51	1·40473
3·011	49 45	1·42339

Tabelle 29. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·261	26·1000	1·3065	24·7935	1·00
0·452	26·8840	2·2600	24·6240	1·50
0·903	28·7128	4·5150	24·1978	3·21
1·506	31·1185	7·5300	23·5885	5·65
1·807	32·3080	9·0350	23·2730	6·91
2·409	34·6443	12·0450	22·5993	9·60
3·011	37·0233	15·0550	21·9683	12·13

[1]) Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

CaJ_2.

Tabelle 30. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·078	0·374°	4·85
0·156	0·743	4·77
0·312	1·576	5·05
0·624	3·820	6·12
1·248	10·030	8·04
2·184	27·000	12·37
3·120	60·000	19·23

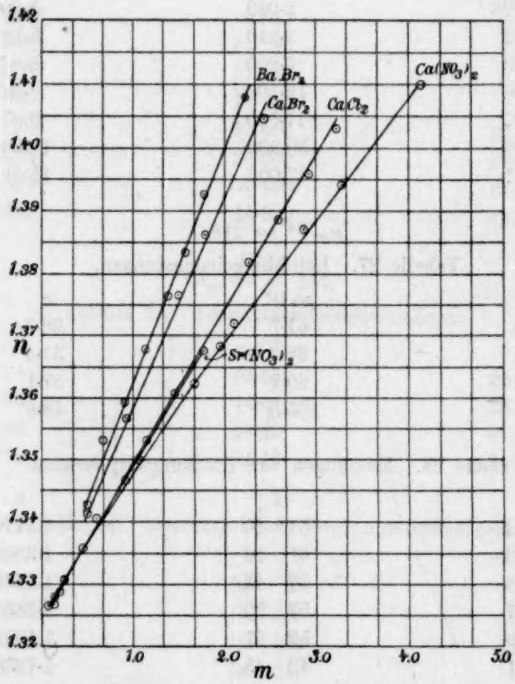


Fig. 6.

$\mu_\infty\ 0° = 135{\cdot}7.$

Tabelle 31. Leitfähigkeitsmessungen.

v	$\mu_v\ 0°$	a
0·32	36·67	26·0
0·46	56·96	32·0
0·80	74·16	54·0
1·60	87·50	64·0
3·20	96·80	71·0
6·41	103·52	76·0
12·82	108·62	80·0

Tabelle 32. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·078	66° 36′	1·32901
0·156	65 50	1·33272
0·312	64 30	1·34021
0·624	61 25	1·35553
1·248	56 16	1·38455
2·184	49 5	1·42743
3·120	42 0	1·46998

Tafel 33. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·078	25·3669	0·5142	24·8527	0·59
0·156	25·8153	1·1752	24·6401	1·44
0·312	26·7369	2·2769	24·4600	2·16
0·624	28·5082	4·5539	23·9543	4·18
1·248	32·0175	9·1813	22·8362	8·66
2·184	37·1125	16·0121	21·1004	15·60
3·120	42·3317	22·9664	20·3653	18·54

$Ca(NO_3)_2$.

Tabelle 34. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·042	0·200°	4·76
0·104	0·470	4·52
0·208	0·910	4·37
0·415	1·820	4·39
1·038	5·070	4·89
1·660	8·680	5·23
2·075	11·600	5·59
2·905	19·320	6·65
3·320	24·320	7·33

μ_∞ 0° = 129·2.

Tabelle 35. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	a
0·24	7·79	6·0
0·30	14·15	10·9
0·35	18·76	14·5
0·48	29·66	23·0
0·60	36·38	28·2
0·96	49·75	38·5
2·40	68·6	53·1
4·81	78·8	61·0
9·61	87·46	67·7
23·81	98·9	76·5

Tabelle 36. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·042	67° 5′	1·32672
0·104	66 45	1·32830
0·208	66 15	1·33070
0·415	65 17	1·33576
1·038	62 25	1·35018
1·660	60 00	1·36329
2·075	58 30	1·37170
2·905	55 50	1·38707
3·320	54 32	1·39412
4·150	52 00	1·40983

Tabelle 37. Bestimmungen spezifischer Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·042	25·1663	0·1224	25·0439	—
0·104	25·3200	0·4268	24·8932	0·43
0·208	25·6555	0·8536	24·8019	0·79
0·415	26·2587	1·7072	24·5515	1·79
1·038	28·0253	4·2596	23·7657	4·94
1·660	29·8093	6·8122	22·9979	8·01
2·075	30·9030	8·5356	22·3674	9·93
2·905	33·0470	11·9009	21·1461	15·43
3·320	34·0689	13·6245	20·4444	18·22

Strontiumsalze.

Das Bromid, Jodid und das Nitrat des Strontiums wurden in diesem Teil der Untersuchung behandelt, die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 38—48. Die Gefrierpunktserniedrigungen für die verdünntern Lösungen von Strontiumbromid und Strontiumjodid sind der Arbeit von Jones und Chambers entnommen. Die Haloidverbindungen des Strontiums geben wie diejenigen des Kalziums sehr grosse Gefrierpunktserniedrigungen für Wasser. Diese Ergebnisse sind als Kurven in Fig. 2 aufgezeichnet. Strontiumjodid zeigt eine sogar noch grössere Gefrierpunktserniedrigung als Kalziumjodid und, wie wir sehen werden, das Mehrfache der aus der Dissoziation berechneten Gefrierpunktserniedrigung.

Die Leitfähigkeiten der konzentriertern Lösungen der Strontiumsalze sind in Fig. 5 gegeben. Die Brechbarkeit von Strontiumnitrat in Fig. 6.

Die Gefrierpunktsbestimmungen für Strontiumnitrat sind noch unbefriedigend und sollen wiederholt werden.

$SrBr_2$.

Tabelle 38. Gefrierpunktsbestimmungen.

m		Δ	Δ/m
0·052		0·262°	5·04
0·103		0·503	4·88
0·155		0·773	4·98
0·207		1·035	5·00
0·259	[1])	1·308	5·05
0·310		1·592	5·13
0·414		2·147	5·19
0·517		2·741	5·30
0·621		3·447	5·55
0·626		3·502	5·59
1·565		12·520	8·00
1·878		16·500	8·78
2·191		22·000	10·04

Tabelle 39. Leitfähigkeitsbestimmungen.

$\mu_\infty 0° = 225$.

v	$\mu_v 0°$	a
0·45	55·70	24·7
0·53	61·10	27·1
0·63	67·83	30·1
1·597	86·44	38·4

Tabelle 40. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·626	62° 58′	1·34728
1·565	57 21	1·37827
1·878	55 38	1·38824
2·191	53 55	1·39836
2·504	52 17	1·40812

Tabelle 41. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·626	28·1763	4·0734	24·1029	3·59
1·565	32·8955	9·7144	23·1811	7·28
1·878	34·4696	11·6325	22·8371	8·65
2·191	36·0403	13·5493	22·4910	10·04
2·504	37·5470	15·4694	22·0776	11·69

SrJ_2.

Tabelle 42. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·027 [2])	0·140°	5·18
0·054 [2])	0·275	5·09

[1]) Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

[2]) Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ. **23**, 316 (1900).

m		Δ	Δ/m
0·081		0·415	5·12
0·108	[1]	0·558	5·17
0·162		0·844	5·21
0·216		1·156	5·35
0·327		1·804	5·51
0·070		0·359	5·13
0·141		0·719	5·10
0·281		1·505	5·36
0·562		3·656	6·51
1·125		9·040	8·04
1·687		17·000	10·08
2·812		49·500	17·60

Tabelle 43. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 133·8$.

v	$\mu_v 0°$	a
0·36	44·57	33·0
0·59	71·7	53·0
0·88	84·6	63·0
1·78	96·4	72·0
3·56	99·9	75·0
7·09	108·0	80·0
14·28	117·8	88·0

Tabelle 44. Messung von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·070	66° 36′	1·32901
0·141	65 50	1·33272
0·281	64 22	1·34004
0·562	61 35	1·35463
1·125	56 30	1·38319
1·607	51 36	1·41223
2·812	42 20	1·46761

Tabelle 45. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·070	25·5126	0·5967	24·9159	0·33
0·141	25·9923	1·2020	24·7903	0·84
0·281	26·9774	2·3965	24·5819	1·67
0·562	28·9949	4·7910	24·2039	3·18
1·125	32·9682	9·5906	23·3776	6·49
1·687	36·9407	14·4072	22·5335	9·87

[1] Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ. **23**, 316 (1900).

$Sr(NO_3)_2$.

Tabelle 46. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·072	0·331°	4·60
0·145	0·625	4·31
0·290	1·314	4·53
0·580	2·314	4·00
1·161	4·390	3·79
1·451	5·720	3·93
1·741	6·920	4·00

Tabelle 47. Leitfähigkeitsmessungen.

v	$\mu_v 0°$
0·57	—
0·68	34·00
0·86	40·60
1·72	56·70
3·45	76·60
6·89	80·90
13·88	90·86

Tabelle 48. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·072	67° 0′	1·32711
0·145	66 30	1·32949
0·290	65 38	1·33420
0·580	64 20	1·34021
1·161	61 42	1·35347
1·451	60 30	1·36053
1·741	59 20	1·36701

Baryumsalze.

Das Bromid und Jodid des Baryums wurden untersucht. Das Ergebnis ist, dass sie beide eine grosse Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 49—56 gegeben und aufgezeichnet als Kurven in den Figg. 2—6.

$BaBr_2$.

Tabelle 49. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·10	0·506°	5·06
0·15	0·737	4·91
0·20 [1]	1·001	5·00
0·40	2·039	5·09
0·50	2·591	5·18

[1] Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 189 (1900).

m	Δ	Δ/m
0·4516	2·310	5·11
0·6774	3·890	5·74
0·9032	5·300	5·87
1·1290	7·050	6·24
1·3548	9·020	6·66
1·5806	11·260	7·12
1·8064	13·860	7·67
2·258	19·030	8·43

Tabelle 50. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 280.$

v	$\mu_v 0°$	a
0·44	56·20	20·1
0·55	69·70	24·9
0·63	76·10	27·2
0·74	79·94	28·5
0·88	83·6	29·7
1·11	88·76	31·7
1·47	89·4	31·9
2·21	92·7	33·1

Tabelle 51. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·4516	63° 50′	1·34277
0·6774	61 55	1·35274
0·9032	60 40	1·35961
1·1290	59 11	1·36785
1·3548	57 43	1·37616
1·5806	56 22	1·38397
1·8064	54 56	1·39235
2·2580	52 15	1·40832

Tabelle 52. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·4516	27·8640	3·3457	24·5183	1·93
0·6774	29·3522	5·0058	24·3464	2·61
0·9032	30·7874	6·6915	24·0959	3·62
1·1290	32·1553	8·4016	23·7537	4·99
1·3548	33·6259	10·0373	23·5886	5·65
1·5806	35·0292	11·7473	23·2819	6·87
1·8064	36·4501	13·4574	22·9927	8·03
2·258	39·2792	16·8031	22·4761	10·09

BaJ_2.

Tabelle 53. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·076	0·374°	4·92
0·153	0·764	5·00

m	Δ	Δ/m
0·306	1·584°	5·17
0·612	3·720	6·08
0·917	6·130	6·69
1·222	9·220	7·54
1·528	13·250	8·67
1·834	17·500	9·54
2·139	24·000	11·22

Tabelle 54. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 137{\cdot}1.$

v	μ_v 0°	a
0·32	39·60	28·0
0·37	50·10	37·0
0·47	64·40	47·0
0·54	73·10	53·0
0·65	79·34	57·0
0·82	87·36	63·0
1·09	92·66	68·0
1·61	101·52	74·0
3·26	105·72	77·0
6·53	108·5	79·0
13·16	112·45	82·0

Tabelle 55. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·076	66° 30′	1·32949
0·153	65 37	1·33379
0·306	64 00	1·34191
0·612	60 52	1·35852
0·917	58 00	1·37455
1·222	55 10	1·39098
1·528	52 23	1·40752
1·834	49 50	1·41685
2·139	47 80	1·43923
2·750	41 54	1·47057
3·056	39 10	1·48650

Tabelle 56. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·076	25·6084	0·6843	24·9241	0·30
0·153	26·2575	1·4662	24·7913	0·83
0·306	27·4888	2·9325	24·5563	1·77
0·612	30·0284	5·9628	24·0656	3·74
0·917	32·5060	8·9930	23·513	5·95
1·222	35·0114	11·9255	23·0859	7·46
1·528	37·5227	14·9557	22·5670	9·73
1·834	40·0067	17·8882	22·1185	11·53
2·139	42·4761	20·9185	21·5576	13·77

Magnesiumsalze.

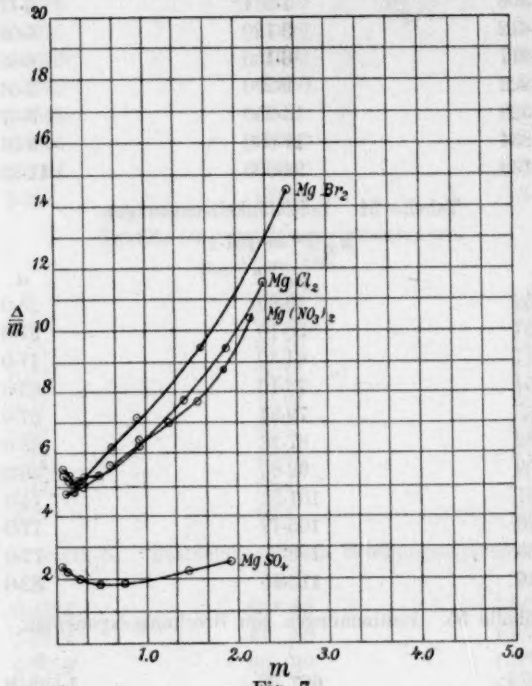


Fig. 7.

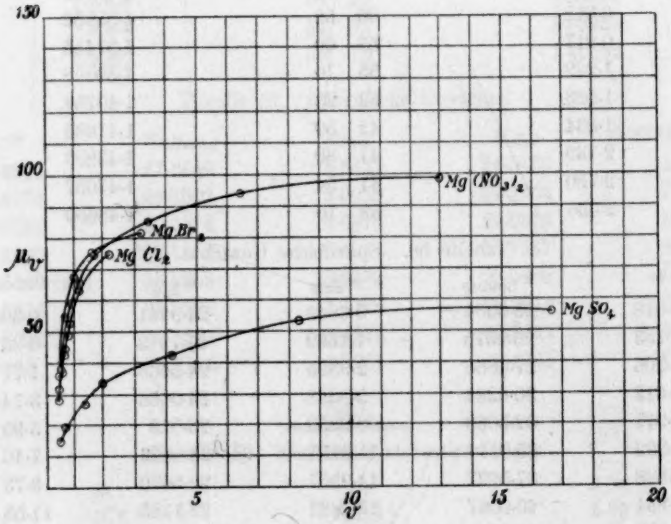


Fig. 8.

Dieser Teil der Untersuchung betraf das Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat des Magnesiums. Die Magnesiumsalze bewirken eine grössere Gefrierpunktserniedrigung als die entsprechenden Salze des Kalziums und Strontiums. Die von den Magnesiumsalzen bedingten Gefrierpunktserniedrigungen sind als Kurven in Fig. 7, und die Leitfähigkeiten in Fig. 8 aufgezeichnet.

Die Zahlen für die Gefrierpunkte von Magnesiumchlorid und Magnesiumbromid sind für die verdünntern Lösungen aus der ältern Arbeit von Jones und Chambers ergänzt worden. So konnten wir die Gefrierpunktskurven für diese Substanzen vervollständigen.

$MgCl_2$.

Tabelle 57. Gefrierpunktsbestimmungen.

m		Δ	Δ/m
0·0508		0·280°	5·51
0·1016		0·537	5·28
0·1525		0·771	5·06
0·2033		1·058	5·20
0·2541	[1]	1·335	5·25
0·3801		2·015	5·30
0·5082		2·762	5·43
0·6099		3·472	5·69
0·464		2·482	5·35
0·927		6·140	6·62
1·391		10·820	7·78
1·854		17·380	9·38
2·318		27·000	11·60

μ_∞ 0° = 125.

Tabelle 58. Messungen von Leitfähigkeiten.

v	μ_v 0°	a
0·36	29·23	23·0
0·43	36·67	29·0
0·54	45·70	36·0
0·72	52·65	42·0
1·08	63·43	51·0
2·15	75·50	60·0

Tabelle 59. Messungen von Brechungskoeffizienten.

m	λ	n
0·464	65° 10′	1·34106
0·927	63 8	1·34640
1·391	61 16	1·35634
1·854	59 32	1·36589

[1] Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 94 (1900).

m	λ	n
2·318	57 55	1·37531
2·782	56 21	1·38406

Tabelle 60. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·464	25·8711	1·1043	24·7668	0·93
0·927	26·7206	2·2134	24·5072	1·97
1·391	27·5109	3·3082	24·2027	3·19
1·854	28·3128	4·4030	23·9098	4·36
2·318	29·0447	5·5216	23·5231	5·91
2·782	29·8178	6·6164	23·2014	7·19

$MgBr_2$.

Tabelle 61. Gefrierpunktsbestimmungen.

m		Δ	Δ/m
0·0517		0·277°	5·36
0·103		0·531	5·14
0·155		0·801	5·17
0·207	[1]	1·088	5·26
0·310		1·690	5·45
0·414		2·347	5·67
0·517		3·022	5·84
0·321		1·691	5·27
0·642		3·921	6·17
0·964		6·850	7·11
1·610		15·200	9·44
2·571		37·500	14·60

$\mu_\infty 0° = 200.$

Tabelle 62. Leitfähigkeitsbestimmungen.

v	$\mu_v 0°$	a
0·39	37·28	18·0
0·62	54·63	27·0
1·03	68·31	34·0
1·56	75·56	37·0
3·11	81·86	41·0

Tabelle 63. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·321	65° 20′	1·33518
0·642	63 20	1·34536
0·964	61 35	1·35463
1·610	58 11	1·37350
2·571	53 35	1·40084
3·214	50 37	1·41816

[1]) Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 97 (1900).

Tabelle 64. Spezifische Gewichte.

m	$w_{Lösung}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·321	26·1549	1·4736	24·6813	1·27
0·642	27·3491	2·9472	24·4019	2·39
0·964	28·4985	4·4208	24·0777	3·69
1·610	30·7930	7·3680	23·4250	6·30
2·571	34·1739	11·9730	22·2009	11·19
3·214	36·1581	14·7360	21·4221	14·31

$Mg(NO_3)_2$.

Tabelle 65. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·077	0·370°	4·80
0·155	0·753	4·86
0·309	1·552	5·02
0·618	3·559	5·75
0·927	5·930	6·39
1·236	8·650	7·00
1·545	12·000	7·77
1·854	16·270	8·84
2·163	22·500	10·40

$\mu_\infty 0° = 125·3$.

Tabelle 66. Messungen von Leitfähigkeiten.

v	μ_v 0°	a
0·40	31·56	25·0
0·46	37·08	29·0
0·54	42·90	34·0
0·65	49·40	39·0
0·81	59·40	47·0
1·08	66·09	52·0
1·66	75·18	60·0
3·23	85·70	68·0
6·45	94·10	75·0
13·00	99·0	79·0

Tabelle 67. Messung von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·77	67° 00′	1·32711
0·155	66 39	1·32878
0·309	65 55	1·33231
0·618	64 34	1·33902
0·927	63 15	1·37579
1·236	62 2	1·35222
1·545	60 50	1·35870
1·854	59 45	1·36468
2·163	58 40	1·37075
2·472	57 36	1·37683

Tabelle 68. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·077	25·1879	0·2856	24·9023	0·39
0·155	25·3801	0·5750	24·8051	0·78
0·309	25·8130	1·1464	24·6666	1·33
0·618	26·6478	2·3002	24·3476	2·61
0·927	27·4746	3·4503	24·0243	3·90
1·236	28·2109	4·5633	23·6476	5·41
1·545	29·0296	5·7134	23·3162	6·74
1·854	29·7992	6·8635	22·9357	8·23
2·163	30·5617	8·0161	22·5456	9·82
2·472	31·3310	9·1637	22·1673	11·33

$MgSO_4$.

Tabelle 69. Gefrierpunktsbestimmungen

m	Δ	Δ/m
0·060	0·138°	2·30
0·121	0·263	2·17
0·242	0·484	2·00
0·483	0·920	1·90
0·724	1·390	1·93
1·449	3·240	2·24
1·932	5·070	2·62

μ_∞ 0° = 60.

Tabelle 70. Messungen von Leitfähigkeiten.

v	μ_v 0°	a
0·51	14·13	24·0
0·69	19·65	33·0
1·4	28·06	46·0
2·0	33·59	55·0
4·1	42·36	70·0
8·3	52·35	87·0
16·7	56·78	95·0

Tabelle 71. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·060	67° 00′	1·32711
0·121	66 45	1·32829
0·242	66 10	1·33110
0·483	65 00	1·33684
0·724	64 00	1·34191
1·449	61 15	1·35643
1·932	59 38	1·36579

Tabelle 72. Spezifische Gewichte.

m	$w_{Lösung}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·060	25·1760	0·1806	24·9954	0·02
0·121	25·3684	0·3642	25·0042	—
0·242	25·6750	0·7224	24·9526	0·19
0·483	26·3619	1·4448	24·9171	0·33
0·724	26·9464	2·1672	24·7792	0·88
1·449	28.8584	4·3645	24.4939	2·02
1·932	30·1431	5·8093	24·3338	2·66

Zinksalze.

Das Chlorid, Nitrat und Sulfat des Zinks wurden untersucht. Die Gefrierpunktserniedrigungen von einigen konzentrierten Lösungen des Zinkchlorids wurden gemessen, und die Ergebnisse für die verdünntern Lösungen mit den früher von Jones und Chambers erhaltenen Werten verglichen. Die Leitfähigkeiten der Lösungen von Zinkchlorid wurden nicht gemessen, in Anbetracht der Neigung dieses Salzes zu hydrolysieren, indem es das Hydroxyd und Salzsäure bildet. Die Gefrierpunktserniedrigung des Zinksulfats fiel beträchtlich unter dem theoretischen Wert 1,86 aus, was zeigt, dass diese Substanz sich in Lösung beträchtlich polymerisiert. Die Gefrierpunktsergebnisse für die Zinksalze sind in Fig. 9 dargestellt, die Angaben für die Leitfähigkeiten in Fig. 10, diejenigen für die Brechbarkeit in Fig. 13.

$ZnCl_2$.

Tabelle 73. Gefrierpunktsbestimmungen.

m		Δ	Δ/m
0·0493	[1]	0·263°	5·33
0·0986		0·509	5·16
0·197		1·020	5·17
0·296		1·543	5·21
0·394		2·098	5·32
0·592		3·221	5·44
0·0493		0·263	5·33
0·0986		0·509	5·16
0·197		1·020	5·17
0·296		1·543	5·21
0·394		2·098	5·32
0·592		3·221	5·44
1·787		10·850	6·07
3·574		25·500	7·42

[1]) Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ. **23**. 512 (1900).

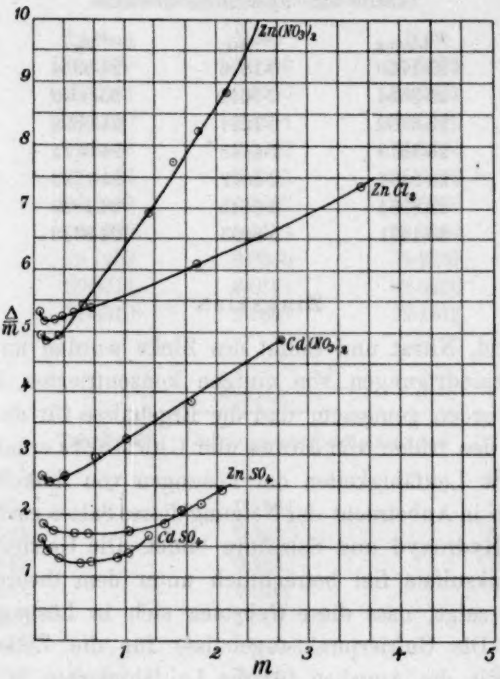

10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Δm
$Zn(NO_3)_2$
$ZnCl_2$
$Cd(NO_3)_2$
$ZnSO_4$
$CdSO_4$
1
2
3
4
5
m

Fig. 9.

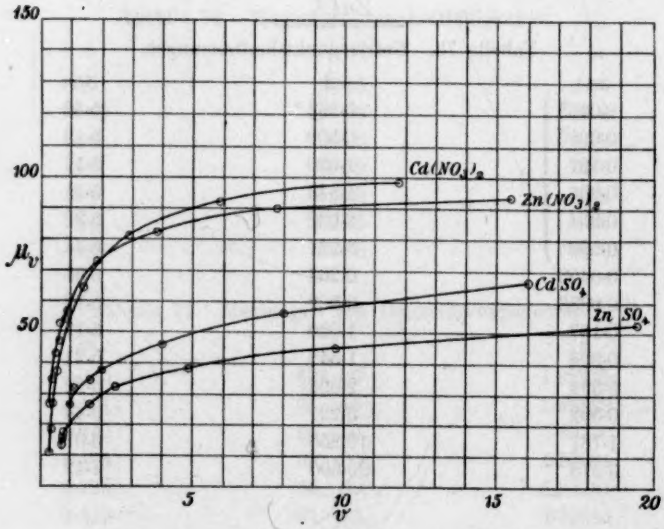

150
100
50
μ_v
$Cd(NO_3)_2$
$Zn(NO_3)_2$
$CdSO_4$
$ZnSO_4$
5
10
15
20
v

Fig. 10.

$Zn(NO_3)_2$

Tabelle 74. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·065	0·322	4·95
0·129	0·633	4·90
0·258	1·281	4·96
0·516	2·812	5·45
1·290	8·930	6·92
1·548	11·800	7·69
1·806	14·720	8·15
2·064	18·240	8·83
2·580	27·000	10·46

$\mu_\infty 0° = 114·0.$

Tabelle 75. Messungen von Leitfähigkeiten.

v	μ_v 0°	α
0·38	27·69	24·3
0·48	36·03	31·6
0·55	42·24	37·0
0·64	46·53	40·8
0·77	52·43	46·0
0·88	53·89	47·3
1·93	73·00	64·0
3·87	82·50	72·4
7·75	90·56	79·4
15·38	93·40	82·0

Tabelle 76. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·065	66° 57′	1·32766
0·129	60 30	1·32949
0·258	65 50	1·33272
0·516	64 20	1·34021
1·132	61 45	1·35374
1·290	60 33	1·35988
1·548	59 18	1·36775
1·806	58 10	1·37360
2·064	57 05	1·37981
2·580	55 10	1·39098

Tabelle 77. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·065	25·2226	0·3079	24·9147	0·34
0·129	25·4949	0·6111	24·8838	0·46
0·258	25·9845	1·2223	24·7622	0·95
0·516	27·0477	2·6945	24·3532	2·59
1·290	29·9201	6.1114	23·8087	4·82

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
1·548	30·8447	7·3337	23·5110	5·96
1·806	31·7873	8·5557	23·2316	7·07
2·064	32·7542	9·7782	22·9760	8·09
2·580	34·5175	12·2228	22·2947	10·82

$ZnSO_4$.

Tabelle 78. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·051	0·094°	1·84
0·102	0·194	1·90
0·203	0·372	1·83
0·406	0·697	1·71
0·609	1·027	1·69
1·015	1·753	1·72
1·421	2·715	1·91
1·624	3·327	2·05
1·827	3·976	2·18
2·032	4·990	2·46

Tabelle 79. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 109.$

v	μ_v 0°	a
0·49	12·81	5·0
0·54	14·46	13·0
0·61	16·24	15·0
0·70	18·54	17·0
0·98	25·95	24·0
1·64	27·90	26·0
2·64	32·31	30·0
4·92	39·10	36·0
9·80	45·84	42·0
19·61	52·28	48·0

Tabelle 80. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·051	67° 0′	1·32711
0·102	66 43	1·32814
0·203	66 10	1·33110
0·406	65 2	1·33618
0·609	64 5	1·34149
1·015	62 10	1·35151
1·421	60 23	1·36081
1·624	59 33	1·36543
1·827	58 50	1·36981
2·032	58 00	1·37455

Tabelle 81. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·051	25·2065	0·2059	24·9979	
0·102	25·4097	0·8196	24·9744	0·10
0·203	25·7940	1·6392	24·9537	0·18
0·406	26·5929	2·4588	24·9026	0·39
0·609	27·3614	4·0980	24·7974	0·81
1·015	28·8954	5·5898	24·7881	0·85
1·421	30·3779	6·5569	24·5340	1·86
1·624	31·0909	7·3765	24·4085	2·37
1·827	31·7850	8·2642	24·2960	2·82
2·032	32·5002			

Kadmiumsalze.

Das Nitrat und das Sulfat des Kadmiums wurden für diese Arbeit verwendet. Die Zahlen für die Gefrierpunkte sind dargestellt in Fig. 9, die für die Leitfähigkeiten in Fig. 10 und die für die Brechungsindizes in Fig. 13.

$Cd(NO_3)_2$.

Tabelle 82. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·0845	0·443°	5·24
0·1691	0·865	5·12
0·3382	1·802	5·33
0·6764	2·028	5·96
1·0146	6·540	6·45
1·6910	12·930	7·65
2·3674		
2·7056	26·000	9·61

Tabelle 83. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 200.$

v	μ_v 0°	a
0·29	10·60	5·30
0·32	13·46	6·70
0·37	19·60	9·80
0·42	27·30	13·6
0·59	38·43	19·2
0·98	57·10	28·6
1·48	64·6	32·3
2·95	81·0	40·5
5·91	92·6	46·3
11·83	99·7	49·9

Tabelle 84. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·0845	66° 47′	1·32355
0·1691	66 15	1·33070
0·3382	65 15	1·33560
0·6764	63 16	1·34588
1·0146	61 28	1·35580
1·6910	59 10	1·36794
2·3674	58 8	1·37379
2·7056	53 4	1·39985
3·0438	52 19	1·40792
3·3820	50 55	1·41534

Tabelle 85. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·0845	25·4292	0·5776	24·8416	0·62
0·1691	25·8508	0·9992	24·8516	0·60
0·3382	26·6982	2·0184	24·6798	1·28
0.6764	28·4477	3·9968	24·4509	2·20
1·0146	30·1584	5·9987	24·1597	3·36
1·6910	33·5444	9·9980	23·5464	5·81
2·7056	38·4807	15·9992	22·4815	10·07

$CdSO_4$.

Tabelle 86. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·063	0·201°	3·19
0·125	0·356	2·85
0·250	0·658	2·63
0·500	1·259	2·52
0·625	1·588	2·54
0·875	2·388	2·73
1·000	2·870	2·87
1·250	4·160	3·33

Tabelle 87. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	a
0·80	20·40	14·8
1·00	27·09	19·6
1·14	31·51	22·8
1·60	34·20	23·9
2·00	38·46	27·9
4·00	46·97	34·0
8·00	56·30	40·8
16·00	67·1	48·6

Tabelle 88. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·063	66° 50′	1·32790
0·125	66 19	1·33037
0·250	65 18	1·33535
0·500	63 28	1·34466
0·625	62 37	1·34912
0·875	61 00	1·35799
1·000	60 15	1·36101
1·250	58 45	1·37028

Tabelle 89. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}
0·063	25·3901	0·3284	25·0617
0·125	25·8190	0·6516	25·1674
0·250	26·7706	1·3031	25·4675
0·500	28·4801	2·6062	25·7739
0·625	29·3056	3·2578	26·0478
0·875	30·9872	4·5409	26·4463
1·000	31·8010	5·2125	26·5885
1·250	33·4323	6·5156	26·9167

Aluminiumsalze.

Die für Aluminiumchlorid und Aluminiumnitrat gewonnenen Zahlen werden in dieser Arbeit einmal wegen des ihnen innewohnenden Interesses und dann zum Zwecke des Vergleichs angeführt. Dies sind die ersten quaternären Elektrolyte, mit denen wir uns bisher zu beschäftigen hatten. Wir sind sehr überrascht über die ungemein grosse Gefrierpunktserniedrigung, die sie bewirken. Eine doppelt normale Lösung von Aluminiumchlorid gibt eine molekulare Erniedrigung von über 20, während eine normale Lösung von Aluminiumnitrat eine Erniedrigung von ungefähr 11 gibt. Diese Werte sind viel grösser, als die von ternären Elektrolyten verursachten, und sind, wie wir noch später sehen werden, theoretisch von Interesse und Wichtigkeit.

Die durch Aluminiumsalze bedingten Gefrierpunktserniedrigungen sind in Fig. 14 aufgezeichnet zum Zwecke des Vergleichs mit den andern Chloriden.

$AlCl_3$.

Tabelle 90. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·046	0·276°	6·04
0·076	0·446	5·85
0·102	0·578	5·68

m	Δ	m/Δ
0·200	1·148	5·74
0·299	1·840	6·15
0·398	2·596	6·52
0·531	3·830	7·21
0·657	5·120	7·79
0·876	7·970	9·09
1·195	13·610	11·40
1·434	19·518	13·60
1·593	23·870	14·98
2·124	45·00	21·18

Tabelle 91. Messungen von Leitfähigkeiten.

$\mu_\infty 0^0 = 170{\cdot}0$.

v	$\mu_v 0^0$	a
18·80	124·6	73·3
4·70	104·6	59·8
2·35	88·64	52·1
1·45	71·7	42·2
0·94	59·3	34·9
0·67	43·1	25·3

Tabelle 92. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·2124	65° 43′	1·33297
0·4248	64 15	1·34064
0·6372	62 53	1·34736
1·062	60 20	1·36145
1·0487	57 54	1·37493
2·124	54 35	1·39441

Tabelle 93. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·2124	25·5593	0·7087	24·8506	0·60
0·4248	26·1216	1·4173	24·7043	1·18
0·6372	26·6408	2·1260	24·5142	1·94
1·0620	27·6952	3·5430	24·1522	3·39
1·4868	25·6581	4·9600	23·6981	5·21
2·1240	30·0789	7·0870	22·9190	8·32

$Al(NO_3)_3$.

Tabelle 94. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·0533	0·333°	6·25
0·1066	0·652	6·12
0·2132	1·410	6·57
0·3198	2·290	7·15

m	Δ	m/Δ
0·5330	4·260	8·00
0·7462	6·760	9·06
0·8528	8·190	9·60
1·066	11·790	11·06

Tabelle 95. Messungen von Leitfähigkeiten.
$\mu_\infty 0° = 180.$

v	μ_v 0°	a
18·76	137·85	76·6
9·38	122·00	67·8
4·69	111·89	62·1
3·13	101·60	56·4
1·88	86·10	47·8
1·34	73·27	40·7
1·17	65·98	36·6
0·94	55·21	30·6

Tabelle 96. Messungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·0533	66° 52′	1·32727
0·1066	66 30	1·32949
0·2132	65 40	1·33354
0·3198	64 54	1·33726
0·5330	63 25	1·34493
0·7462	62 00	1·35240
0·8525	61 10	1·35688
1·066	60 5	1·36283

Tabelle 97. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·0533	25·1615	0·2840	24·8775	0·49
0·1066	25·3858	0·5682	24·8176	0·73
0·2132	25·8260	1·1362	24·6898	1·24
0·3198	26·2487	1·7045	24·5442	1·82
0·5330	27·1053	2·8400	24·2653	2·94
0·7462	27·9300	3·9760	23·9540	4·18
0·8528	28·3283	4·5460	23·7823	4·87
1·0660	29·1080	5·6820	23·4260	6·30

Chromsalze.

Das einzige ziemlich genau untersuchte Chromsalz ist das Nitrat. Das lösliche Chlorid haben wir uns bis jetzt noch nicht in genügender Menge rein beschaffen können. Das Chromnitrat zeigt wie das Aluminiumnitrat eine sehr grosse Gefrierpunktserniedrigung in Wasser, eine viel grössere als alle ternären Nitrate.

Die von dieser Substanz bewirkten Gefrierpunktserniedrigungen sind in Fig. 11 aufgezeichnet, und die Leitfähigkeiten in Fig. 12.

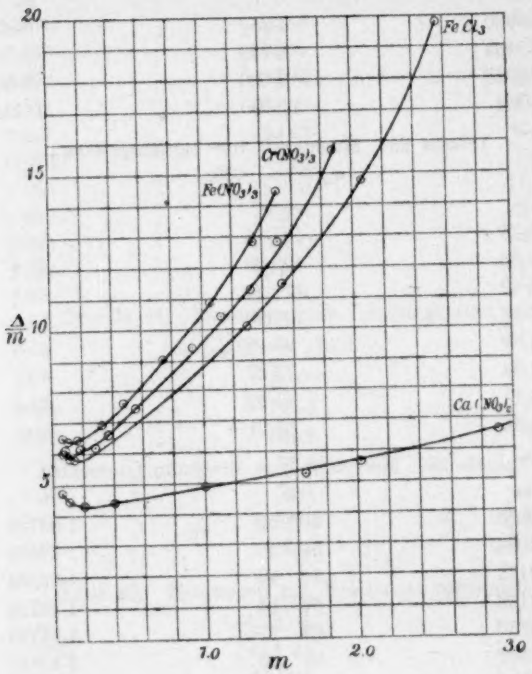

20
15
10
5
$\frac{\Delta}{m}$
$FeCl_3$
$Cr(NO_3)_3$
$Fe(NO_3)_3$
$Ca(NO_3)_2$
1.0
2.0
3.0
m

Fig. 11.

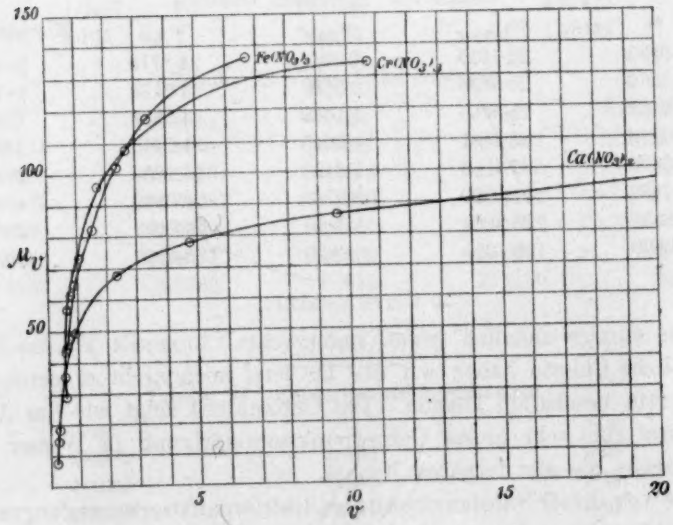

150
100
50
μ_v
$Fe(NO_3)_3$
$Cr(NO_3)_3$
$Ca(NO_3)_2$
5
10
15
20
v

Fig. 12.

$Cr(NO_3)_3$.

Tabelle 98. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·0467	0·280°	6·00
0·0934	0·553	5·90
0·1868	1·143	6·12
0·3736	2·493	6·68
0·5604	4·153	7·41
0·9340	8·800	9·42
1·1208	11·570	10·32
1·3076	14·670	11·22
1·4944	19·140	12·81
1·8680	29·500	15·78

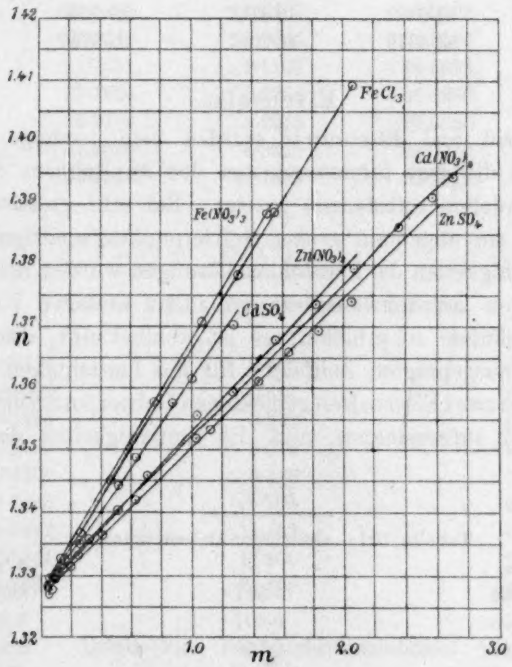


Fig. 13.

Tabelle 99. Bestimmungen von Leitfähigkeiten.

$\mu_\infty 0° = 173·1$.

v	μ_v 0°	a
0·53	29·65	17·1
0·67	42·74	24·1
0·76	50·85	29·3
0·89	61·14	35·3
1·07	73·0	42·1
1·78	96·4	55·6

v	μ_v 0°	a
2·68	108·9	62·9
5·34	130·6	75·4
10·75	134·1	77·4

Tabelle 100. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·0934	25·4300	0·5361	24·8939	0·42
0·1868	25·8828	1·1319	24·7509	1·00
0·3736	26·7302	2·2043	24·5259	1·90
0·5604	27·5524	3·3362	24·2162	3·14
0·9340	29·3072	5·5405	23·7667	4·93
1·1208	30·0668	6·6724	23·3944	6·42
1·3076	30·8464	7·8044	23·0420	7·83
1·4944	31·6327	8·8767	22·7560	8·98
1·8680	33·3379	11·2597	22·0782	11·69

Eisensalze.

Eisenchlorid und Eisennitrat wurden beide untersucht, und sie haben sich als die fast interessantesten der im Rahmen dieser Untersuchung behandelten Substanzen gezeigt. Bei sehr grossen Konzentrationen weisen sie ungemein grosse Gefrierpunktserniedrigungen auf.

Die Leitfähigkeiten der Ferrochloridlösungen wurden nicht bestimmt, und zwar wegen der Schwierigkeit, um nicht zu sagen Unmöglichkeit, konstante Ergebnisse zu erhalten; es ist wohlbekannt, dass solche Lösungen einen ausgeprägten Zeitfaktor für die Leitfähigkeit besitzen.

Die an den zwei Eisensalzen gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen sind in Fig. 11 aufgezeichnet, und die Leitfähigkeiten des Nitrats in Fig. 12.

$FeCl_3$.

Tabelle 101. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·064	0·387°	6·05
0·103	0·607	5·89
0·129	0·758	5·87
0·257	1·578	6·14
0·515	3·688	7·16
1·287	12·940	10·06
1·544	17·650	11·40
2·058	30·500	14·82
2·573	51·000	19·82

Tabelle 102. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·064	66° 45′	1·32830
0·103	66 26	1·32997

m	λ	n
0·129	66° 8′	1·33256
0·257	65 0	1·33684
0·515	63 0	1·34710
1·287	57 20	1·37837
1·544	55 30	1·38902
2·058	52 80	1·40963
2·573	49 47	1·42360

Tabelle 103. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·064	25·2776	0·2435	25·0341	—
0·103	25·4153	0·4181	24·9972	0·01
0·129	25·5055	0·5727	24·9328	0·27
0·257	25·9140	1·0544	24·8596	0·56
0·515	26·7631	2·1108	24·6523	1·39
1·287	29·1924	5·2364	23·9660	4·14
1·544	29·9209	6·2519	23·6690	5·32
2·058	31·4530	8·3620	23·0910	7·64
2·573	32·9541	10·4322	22·5219	9·91

$Fe(NO_3)_3$.

Tabelle 104. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·0748	0·478°	6·39
0·1050	0·667	6·36
0·1496	0·952	6·37
0·2992	2·076	6·93
0·4488	3·426	7·63
0·7480	6·735	9·00
1·0472	11·433	10·92
1·3464	17·260	12·82
1·4960	21·400	14·30

Tabelle 105. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 190·6$.

v	μ_v 0°	a
0·67	43·2	22·6
0·74	48·2	25·3
0·95	63·4	33·3
1·34	82·0	43·0
2·23	102·0	53·5
3·34	117·2	61·5
6·68	136·4	71·6
13·37	152·5	80·0

Tabelle 106. Bestimmungen von Brechungsexponenten.

m	λ	n
0·0748	66° 40′	1·32869
0·1496	66 00	1·33191
0·2992	64 35	1·33395
0·4488	63 20	1·34536
0·7480	60 58	1·35797
1·0472	58 40	1·37075
1·3464	57 35	1·37693
1·4960	55 37	1·38873

Tabelle 107. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
0·0748	25·4176	0·4540	24·9636	0·15
0·1496	25·7871	0·9080	24·8791	0·48
0·2992	26·4839	1·8161	24·6678	1·33
0·4488	27·0558	2·7240	24·3318	2·67
0·7480	28·0547	4·5400	23·5147	5·94
1·0472	29·8432	6·3560	23·4872	6·05
1·3464	31·1931	8·1720	23·0211	7·92
1·4960	31·8451	9·0800	22·7651	8·94

Schwefelsäure.

Die Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten konzentrierter Schwefelsäurelösungen wurden gemessen. Die Grenze der untersuchbaren Konzentrationen war durch das Ende der Skala unsers Alkoholthermometers gegeben. Die Brechungsexponenten wurden nicht bestimmt, da ja die konzentrierte Schwefelsäure wahrscheinlich den Kitt angegriffen hätte, von dem der Zylinder im Pulfrichrefraktometer an seinem Platze festgehalten wird.

Schwefelsäure bewirkt eine grosse Gefrierpunktserniedrigung, wenn wir berücksichtigen, dass sie ein ternärer Elektrolyt ist.

H_2SO_4.

Tabelle 108. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
1·0	4·189°	4·189
1·5 [1]	7·443	4·962
2·0 [1]	11·296	5·648
2·5 [1]	16·275	6·510
2·73	21·00	7·69
3·28	29·00	8·84
3·825	41·00	10·72
4·37	53·00	12·13

[1]) Jones und Getman, Diese Zeitschr. **46**, 272 (1904); Physik. Rev. **18**, 146 (1904).

Tabelle 109. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty 0° = 500.$

v	μ_v 0°	a
0·22	105·5	21·0
0·26	127·7	25·0
0·30	147·5	29·0
0·37	175·54	35·0

Tabelle 110. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	w_{Salz}	w_{H_2O}	Korrektion %
2·73	28·9777	6·6885	22·2892	10·8
3·28	29·8027	8·0360	21·7667	16·9
3·825	30·4816	9·3836	21·0980	17·6
4·37	31·1640	10·7065	20·4575	18·2

Theorie zur Erklärung der vorhergehenden Ergebnisse und Begründung der Theorie.

Eine Theorie zur Erklärung der Tatsachen für viele Elektrolyte ist bereits[1]) aufgestellt und sichere Grundlagen sind zu ihren Gunsten geliefert worden. Die in Frage kommende Theorie mag als Theorie der Hydrate in konzentrierten Lösungen bezeichnet werden. Diese Theorie ist keineswegs eine Variante der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, sondern eine Ergänzung zu ihr. Sie sagt, dass in Lösungen von Elektrolyten, und besonders in Lösungen von beträchtlicher Konzentration, ein Teil des Wassers mit der gelösten Substanz verbunden ist.

Wenn diese Theorie wahr ist, so muss sie alle die erhaltenen Ergebnisse erklären können. Die gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen sind grösser als die berechneten, da ja ein Teil des vorhandenen Wassers in Verbindung mit der gelösten Substanz ist, und deshalb gerade soviel weniger von dem überhaupt vorhandenen Wasser als Lösungsmittel wirken kann. Es läuft darauf hinaus, dass die Lösung in Wirklichkeit konzentrierter ist, als wir nach unserer Herstellungsmethode vermuteten, und zwar ist sie um die Wassermenge konzentriert worden, die von der gelösten Substanz gebunden worden ist.

Da wir ja Hydratbildung und elektrolytische Dissoziation als gleichzeitig vorhanden annehmen können, so können wir leicht die Leitfähigkeiten der Lösungen erklären.

Es ist dann ersichtlich, dass die obige Theorie die angeführten Tatsachen erklären kann. Es bleibt nun noch übrig, zu sehen, welche

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

Argumente noch beigebracht werden können, die sich auf diese Theorie stützen.

Wenn man die in dieser und frühern Arbeiten gegebenen Gefrierpunktskurven untersucht, so zeigt sich, dass sie für fast alle Substanzen ein wohlausgeprägtes Minimum zeigen. Dies Minimum liegt für fast alle untersuchten Substanzen beinahe bei derselben Konzentration; ausgenommen sind die Sulfate, und diese können für die gegenwärtige Erörterung nicht in Betracht gezogen werden, da wir ja gezeigt haben, dass sie sich polymerisieren. Diese Konzentration liegt zwischen $^1/_{10}$- und $^2/_{10}$-molekularnormal.

Es ist schon ausgesprochen worden[1]), dass diejenigen Substanzen, deren Siedepunktserhöhung gemessen worden ist, auch ein Minimum in der Siedepunktskurve zeigen, wenn die molekulare Siedepunktserhöhung als Funktion der Konzentration der Lösung aufgetragen wird. Das Minimum in der Siedepunktskurve erscheint bei einer grössern Konzentration, als das in der Gefrierpunktskurve, und dies ist der wesentliche Punkt in der gegenwärtigen Betrachtung.

Diese Minima stellen diejenigen Bedingungen dar, unter denen die beiden einander entgegengesetzten Einflüsse, die elektrolytische Dissoziation, die mit der Verdünnung wächst und die Kurve mit wachsender Verdünnung ansteigen lässt, und die Hydratbildung, die mit der Konzentrierung wächst und die Kurve mit wachsender Konzentrierung steigen lässt, einander die Wage halten. Es ist klar, dass bei höhern Temperaturen, bei denen die Siedepunktsbestimmungen ja gemacht wurden, die Hydrate instabiler sind, als bei den tiefern Temperaturen, bei denen die Lösungen gefrieren; es würde daher beim Siedepunkt eine grössere Konzentration für eine Hydratbildung nötig sein, die genügt, den Einfluss der elektrolytischen Dissoziation aufzuheben, als beim Gefrierpunkte der Lösung. Dies ist auch wirklich der Fall.

Diese Schlussweise, die sich auf das Vorhandensein von Hydraten in der Lösung gründet, mag als nur umständliche Umschreibung angesehen werden, aber die Tatsachen sind völlig in Übereinstimmung mit der Theorie, und diese ist wiederum die notwendige Folge derselben.

Beziehungen zwischen Kristallwasser und Gefrierpunktserniedrigung.

Dass eine auffällige Beziehung zwischen der Kristallwassermenge von Elektrolyten und der Grösse ihrer Gefrierpunktserniedrigungen be-

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 342 (1904).

steht, ist bereits ausgesprochen worden[1]). Es ist gezeigt worden, dass „diejenigen Substanzen, die aus der Lösung mit der grössten Anzahl Wassermolekeln auskristallisieren, in konzentrierten wässerigen Lösungen die grössten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen geben." Gerade diese Beziehung würden wir erwarten, wenn Hydrate in der Lösung vorhanden sind. Diejenigen Substanzen, die mit der grössten Kristallwassermenge auskristallisieren, würden sich unter sonst gleichen Umständen vermutlich in Lösung mit den grössten Wassermengen verbinden. Oder umgekehrt, diejenigen Substanzen, die die komplexesten Hydrate in Lösung bilden, werden diejenigen sein, die sich aus der Lösung mit der grössten Wassermenge ausscheiden.

Wir konnten jedoch nicht erwarten, dass diese Mengen einander genau proportional sein würden, da ja die Anzahl der Wassermolekeln, mit der eine Substanz auskristallisiert, zweifellos etwas von der Gestalt der Moleküle beeinflusst ist — durch die räumliche Anordnung.

Wenn nichtsdestoweniger unsere Theorie von dem Vorhandensein von Hydraten in Lösung zutrifft, so müssen wir vernünftigerweise erwarten, eine allgemeine Beziehung zwischen diesen beiden Eigenschaften zu entdecken.

Dass eine solche Beziehung im allgemeinen für eine grosse Anzahl der kristallwasserhaltigen Elektrolyte, die untersucht wurden, vorhanden ist, steht ausser Frage. Dass diese Beziehung wirklich eine allgemeine ist, wird aus den folgenden Kurventafeln ersichtlich. Auf der Fig. 14 sind mit Ausnahme einiger weniger alle die Chloride, mit denen wir gearbeitet haben, und deren Ergebnisse in dieser und frühern Arbeiten gegeben sind, zusammengestellt. Ähnlich sind die Zahlen für Bromide in Fig. 15 aufgezeichnet, die für Jodide in Fig. 16 und die für die Nitrate in Fig. 17. Wir werden nun die Tafeln in einigen Einzelheiten ansehen.

Bevor wir uns mit den einzelnen Kurven beschäftigen, erscheint es angebracht, eine vollständige Liste der Substanzen zu geben, die in der Weise während der letzten drei oder vier Jahre in den Rahmen der Untersuchung gezogen worden sind, und zugleich die Wassermengen, mit denen sie kristallisieren. Es sind im ganzen 68 Elektrolyte untersucht worden, und von diesen enthalten 48 Kristallwasser. Mit diesen Tatsachen bewaffnet, können wir nun in das Studium einiger Einzelheiten der folgenden Kurventafeln eindringen:

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 344 (1904).

KCl	$NaCl$	$LiCl.2H_2O$	
KBr	$NaBr.2H_2O$	$LiBr.3H_2O$	
KJ	$NaJ.2H_2O$	$LiJ.3H_2O$	
KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3.2^1/_2H_2O$	
K_2SO_4	$Na_2SO_4 < {10H_2O \atop 7H_2O}$	NH_4Cl	
K_2CO_3	$Na_2CO_3 < {7H_2O \atop 10H_2O}$	NH_4NO_3	
KH_2PO_4	$CH_3COONa.H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$	
KOH	$NaOH$		
$CaCl_2.6H_2O$	$SrCl_2.6H_2O$	$BaCl_2.2H_2O$	
$CaBr_2.6H_2O$	$SrBr_2.6H_2O$	$BaBr_2.2H_2O$	
CaJ_2?	$SrJ_2.6H_2O$	$BaJ_2.2H_2O$	
$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	$Sr(NO_3)_2.4H_2O$		
$MgCl_2.6H_2O$	$ZnCl_2 < {H_2O \atop 3H_2O}$	$CdCl_2.2H_2O$	HCl
$MgBr_2.6H_2O$	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	$CdBr_2$	HNO_3
$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	$ZnSO_4.7H_2O$	CdJ_2	H_2SO_4
$MgSO_4.7H_2O$		$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	H_3PO_4
		$CdSO_4.7H_2O$	
$MnCl_2.4H_2O$	$NiCl_2.6H_2O$	$CoCl_2.6H_2O$	
$Mn(NO_3)_2.6H_2O$	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	
$MnSO_4.7H_2O$	$NiSO_4.7H_2O$	$CoSO_4.7H_2O$	
$CuCl_2.2H_2O$	$AlCl_3.6H_2O$	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	
$Cu(NO_3)_2.6H_2O$	$Al(NO_3)_3.8H_2O$	$FeCl_3.6H_2O$	
$CuSO_4.5H_2O$	$Al_2(SO_4)_3.9H_2O$	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	

Fig. 14 zeigt alle von uns untersuchten Chloride mit Ausnahme von Zinkchlorid, Kadmiumchlorid, Manganchlorid, Nickelchlorid, Kobaltchlorid und Kupferchlorid. Diese wurden weggelassen, da es unmöglich war, sie unterzubringen, ohne die Tabelle durch Überhäufung der Kurven unübersichtlich zu machen. Zink und Kadmium konnten überhaupt kaum zum Vergleich herangezogen werden, da sie sich im allgemeinen anomal verhalten, wahrscheinlich, weil sie sich polymerisieren. Nickelchlorid und Kobaltchlorid, beide mit sechs Molekeln Wasser, kommen in dieselbe Gegend wie die andern Chloride mit sechs Molekeln Kristallwasser, und wurden deshalb nicht eingetragen. Manganchlorid mit vier Molekeln Wasser gibt eine etwas grössere Erniedrigung, als man erwarten sollte. Die einzige deutliche Ausnahme unter den Chloriden ist Kupferchlorid mit zwei Molekeln Kristallwasser. Es ergibt beträchtlich grössere Gefrierpunktserniedrigungen, als man erwarten sollte, was von der allgemeinen Beziehung herkommt, die wir jetzt betrachten wollen.

Wenn wir zu Fig. 14 zurückkehren, in der die Ordinaten die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen und die Abszissen die Konzentrationen bedeuten, so sehen wir, dass die binären Chloride des Natriums,

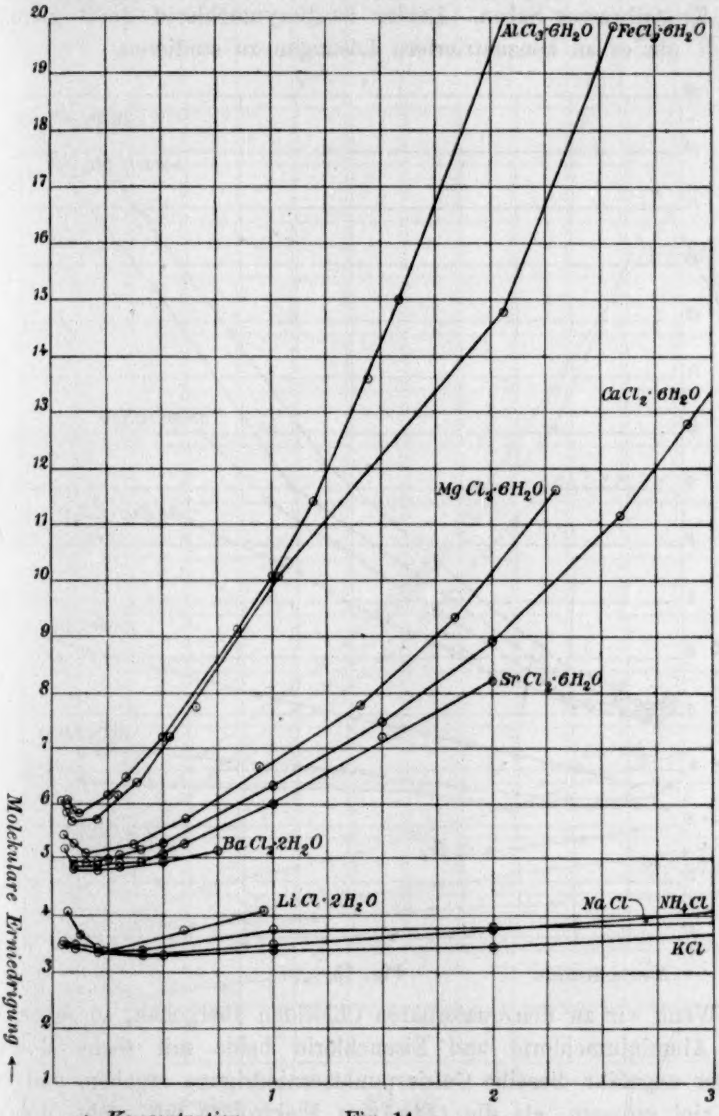


Fig. 14.

des Kaliums und des Ammoniums, die kein Kristallwasser haben, die kleinsten Erniedrigungen aufweisen. Lithiumchlorid mit zwei Molekeln Kristallwasser gibt schon eine beträchtlich grössere Erniedrigung.

Wenn wir zu den ternären Chloriden übergehen, so gibt Baryum mit zwei Molekeln Wasser eine viel kleinere Erniedrigung als Kalziumchlorid, Strontiumchlorid oder Magnesiumchlorid, die alle sechs Molekeln Kristallwasser haben. Leider ist Baryumchlorid nicht genügend löslich, um es an konzentriertern Lösungen zu studieren.

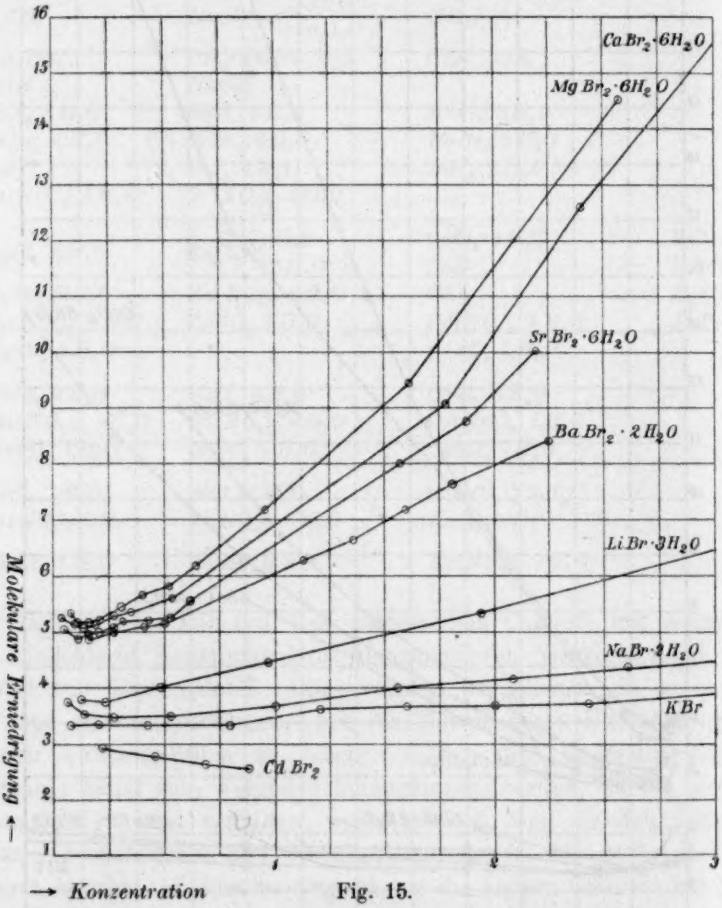


Fig. 15.

Wenn wir zu den quaternären Chloriden übergehen, so sehen wir, dass Aluminiumchlorid und Eisenchlorid beide mit sechs Molekeln Wasser ungefähr dieselbe Gefrierpunktserniedrigung ergeben, und zwar eine viel grössere, als die ternären Elektrolyte mit sechs Molekeln Wasser bewirken, ganz wie wir erwarteten.

Wenden wir uns zu Fig. 15, so sehen wir, dass dieselben allgemeinen Beziehungen, die für die Chloride eben ausgeführt wurden, auch

für die Bromide gelten. Alle untersuchten Bromide konnten auf dieselbe Tafel (Fig. 15) gebracht werden. Natriumbromid enthält im Gegen-

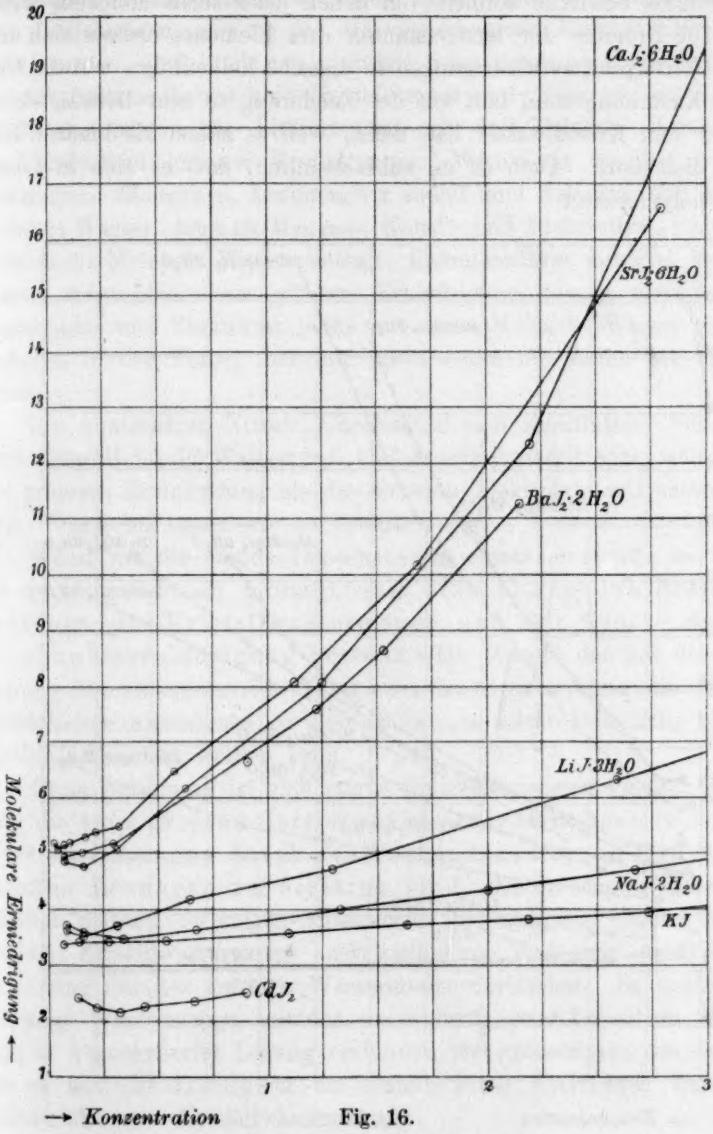


Fig. 16.

satze zu Kaliumbromid Kristallwasser und ergibt eine deutlich grössere Erniedrigung. Lithiumbromid mit drei Molekeln Wasser gibt eine Kurve über dem Natriumbromid mit zwei Molekeln Wasser.

Baryumbromid mit zwei Molekeln Wasser ergibt eine beträchtlich kleinere Erniedrigung, als die Bromide des Strontiums, Kalziums und Magnesiums bewirken können, von denen jedes sechs Molekeln Wasser hat. Die Bromide der letztgenannten drei Elemente ordnen sich nach ihren Gefrierpunktserniedrigungen in dieselbe Reihenfolge, wie die Chloride. Kadmiumbromid fällt auf der Zeichnung so sehr heraus, einmal, weil es kein Kristallwasser hat, dann, weil es zuerst als binärer Elektrolyt dissoziiert. Auch ist es wahrscheinlich, dass es sich in Lösung etwas polymerisiert.

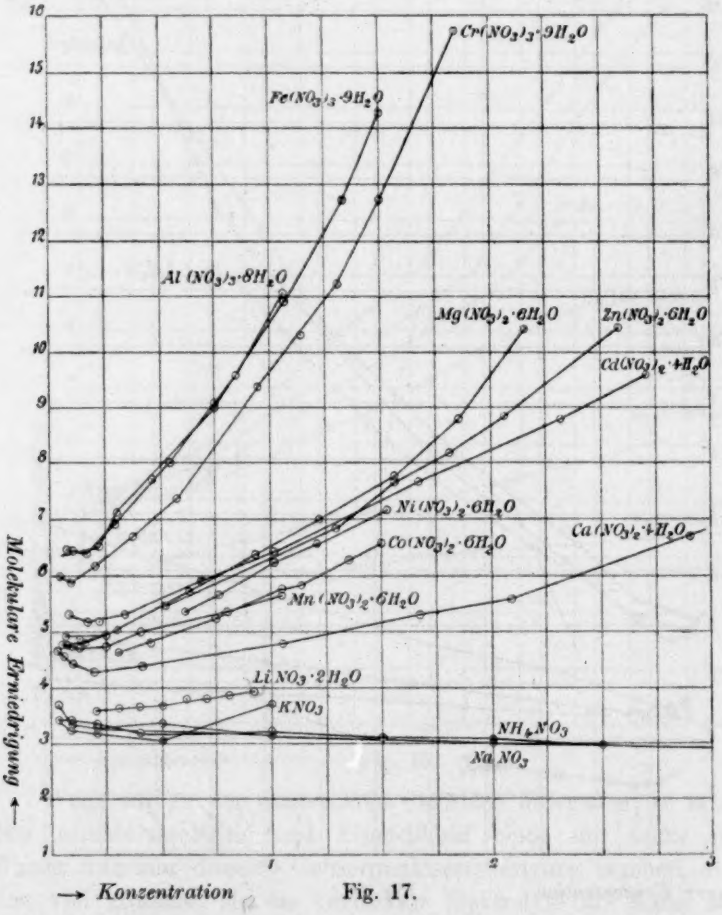


Fig. 17.

Fig. 16 enthält alle von uns untersuchten Jodide. Wir bemerken hier genau dieselben allgemeinen Beziehungen, die bei den Bromiden behandelt wurden.

Wenn wir uns zu Fig. 17 wenden, die die Kurven aller von uns untersuchten Nitrate enthält (mit Ausnahme von $Sr(NO_3)_2$, dessen Versuchsergebnisse unbefriedigend waren, und Kupfer) so finden wir ähnliche Beziehungen, wie sie für die verschiedenen Halogensalze aufgedeckt wurden, und auch noch einige neue interessante Beziehungen. Die Alkalinitrate haben kein Kristallwasser und fallen in der Kurventabelle am tiefsten ab. Lithiumnitrat mit drei Molekeln Wasser gibt eine bedeutend grössere Erniedrigung. Wenn wir zu den ternären Elektrolyten übergehen, kommen wir zuerst zum Kalziumnitrat mit vier Molekeln Wasser, dann zu Mangan-, Kobalt- und Nickelnitrat, von denen jedes sechs Molekeln Wasser enthält. Kadmiumnitrat mit vier Molekeln Wasser zeigt eine etwas grössere Erniedrigung, als zu erwarten war. Magnesium- und Zinknitrat beide mit sechs Molekeln Wasser sind die nächsten in der Folge, und mit ihnen endet die Reihe der ternären Nitrate.

Die quaternären Nitrate, Chromnitrat und Eisennitrat, von denen jedes neun Molekeln Wasser hat, und Aluminium mit acht, weisen eine viel grössere Erniedrigung als die ternären Elektrolyte mit sechs Molekeln Wasser auf, ganz wie zu erwarten war.

Wenn wir die obigen Tatsachen alle zusammenfassen, so werden wir zu dem Schlusse gedrängt, dass eine allgemeine Beziehung zwischen der Kristallwassermenge und der Grösse der Gefrierpunktserniedrigung besteht. Die Anzahl der mit dieser Beziehung übereinstimmenden Substanzen ist so gross, und die Zahl der ersichtlichen Ausnahmen so klein, dass eine solche Beziehung nicht als zufällig angesehen werden kann.

Diese Beziehung ist eine starke Stütze zugunsten unserer Theorie, dass die sehr grossen Gefrierpunktserniedrigungen in konzentrierten Lösungen durch das Vorhandensein von Hydraten in solchen Lösungen zu erklären sind. Unter sonst gleichen Umständen würden diejenigen Substanzen, die aus der Lösung mit der grössten Kristallwassermenge auskristallisieren, diejenigen sein, die sich in Lösung mit der grössten Wassermenge verbinden. Es kann jedoch diejenige Wassermenge, mit der ein Molekül einer beliebigen Substanz sich in konzentrierter Lösung verbindet, viel grösser sein, als diejenige, die es aus der Lösung in die stabile Form überführen kann; viel grösser als seine Kristallwassermenge.

Wir haben also gesehen, dass eine grosse Anzahl von Substanzen, in Wirklichkeit praktisch alle 68 von uns untersuchten Verbindungen, grössere Gefrierpunktserniedrigungen ergeben, als sich aus ihrer Disso-

ziation berechnen lassen. Unsere Theorie von dem Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen gilt sowohl für Substanzen ohne Kristallwasser, wie auch für solche mit Kristallwasser. Diese Substanzen zeigen, wie wir gesehen haben, keine so grossen molekularen Erniedrigungen wie diejenigen Substanzen, die Kristallwasser haben. Das heisst, dass sich solche Substanzen mit nicht so viel Molekeln Wasser verbinden, als die, welche Kristallwasser enthalten.

Wir würden deshalb nicht erwarten, dass sie so viele Molekeln Kristallwasser in festem Zustande festhalten können, als die Substanzen, die eine grosse Anzahl Wassermolekeln in Lösung binden, und so ist es auch in der Tat. Und wenn Substanzen mit sehr wenigen Wassermolekeln in Lösung verbunden sind, was aus den Gefrierpunktserniedrigungen ersehen werden kann, und wie es auch mit einer Anzahl bereits untersuchter Verbindungen der Fall ist, dann mussten wir erwarten, dass diese Verbindungen sich ohne Kristallwasser aus der Lösung abscheiden, und es war auch in der Tat so.

Nicht eine einzige der 68 untersuchten Verbindungen, die ohne Kristallwasser aus der Lösung auskristallisiert, zeigt in konzentrierter Lösung eine sehr grosse Gefrierpunktserniedrigung. Eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Tatsachen kann kaum verlangt werden.

Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate.

Nachdem wir das Vorhandensein von Hydraten in Lösungen wohl erwiesen haben, werden wir nun zur Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate für eine Anzahl von Substanzen schreiten. Um die genaue Zusammensetzung eines Hydrates in Lösung berechnen zu können, mussten wir ausser den in dieser Arbeit schon angeführten Tatsachen noch die Dissoziation der Lösung und ihr spezifisches Gewicht kennen. Die Dissoziation mussten wir kennen, um die durch sie bedingte Gefrierpunktserniedrigung berechnen zu können, die auch ohne Hydratbildung einträte.

Das spezifische Gewicht mussten wir kennen, um die Differenz zwischen der Wassermenge in einem Liter der Lösung und in 1000 g Wasser ermitteln zu können, da ja molekulare Gefrierpunktserniedrigungen alle auf 1000 g Wasser bezogen sind, und diese Differenz für so konzentrierte Lösungen, wie manche der von uns benutzten sind, sehr beträchtlich ist.

Die spezifischen Gewichtsbestimmungen sind in dieser Arbeit bereits angeführt worden.

Die Berechnung der Dissoziation ist nicht immer so einfach. Erstens gibt die Leitfähigkeitsmethode kein genaues Mass für die Dissoziation in sehr konzentrierten Lösungen. Zweitens müssen wir, um die Dissoziation aus der Leitfähigkeit berechnen zu können, sowohl μ_v, als auch μ_∞ kennen. Die Lösung einfach zu verdünnen, bis μ_v einen grössten konstanten Wert annimmt, um so μ_∞ zu erlangen, ist oft schwierig, um nicht zu sagen unmöglich. In solchen Fällen erreichten wir μ_∞ wie folgt:

Aus der Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung wurde α berechnet; wenn wir α und μ_v kannten, konnten wir μ_∞ auf einmal berechnen: $\mu_v = \alpha\mu_\infty$. In solchen Fällen wurde μ_∞ aus den Gefrierpunktsbestimmungen an zwei oder drei verdünnten Lösungen berechnet, und die so erhaltenen Werte stimmten immer auf einige Einheiten überein. Zu der obigen Berechnung von μ_∞ suchten wir sorgfältig nur diejenigen Lösungen aus, die beträchtlich verdünnter waren, als Lösungen von der Konzentration, bei der sich das Minimum in der Gefrierpunktskurve zeigte. In Lösungen nahe dem Gefrierpunktsminimum würden wahrscheinlich noch Hydrate vorhanden sein, und der aus Gefrierpunktsbestimmungen für solche Lösungen sich berechnende Wert würde einen Fehler enthalten.

Wenn der Wert von μ_∞ für das Salz bei 0° gegeben war, so wurde die Dissoziation bei dieser Temperatur aus den Leitfähigkeitsbestimmungen auf die gewöhnliche Weise berechnet: $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

Die Dissoziation bei 0° kann nicht beträchtlich von den Dissoziationen bei den Gefrierpunkten der verschiedenen Lösungen abweichen, da ja Jones und Douglas[1]) gezeigt haben, dass der Temperaturkoeffizient der Dissoziation von 0 bis 25° praktisch Null ist.

Wenn die obigen Daten gegeben sind, so ist die Berechnung der Anzahl Wassermolekeln, die sich mit einer Salzmolekel bei irgend einer Verdünnung verbunden haben, sehr einfach. Zuerst wurde die „beobachtete molekulare Erniedrigung" für spezifisches Gewicht korrigiert, und ergab so die „wahre molekulare Erniedrigung." Die molekulare Erniedrigung, die ohne Hydratbildung eintreten würde, wurde dann nach der Gleichung berechnet:

$$\frac{\text{Molekulare Erniedrigung}}{1{\cdot}86} = i,$$

[1]) Amer. Chem. Journ. **26**, 428 (1901).

$$\frac{i-1}{2} = \alpha \text{ für ternäre Elektrolyte,}$$

$$\frac{i-1}{3} = \alpha \text{ für quaternäre Elektrolyte.}$$

Der Quotient der berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigung und der wahren gefundenen molekularen Erniedrigung, multipliziert mit 1000 ergab diejenige Wassermenge (das ja die Rolle des Lösungsmittels spielt), die in der Lösung enthalten war, in der die fragliche Substanzmenge in 1000 g Wasser gelöst war. Die Differenz zwischen dieser Wassermenge und 1000 g war diejenige Menge Wasser, die sich mit dem Salze unter den in der fraglichen Lösung gegebenen Umständen verbunden hatte.

Wenn wir die Wassermenge in Grammen kannten, die eine Verbindung eingegangen war, bestimmten wir die Zahl der gebundenen Grammmolekulargewichte Wasser, indem wir mit 18 dividierten, und dies Ergebnis, dividiert mit der Konzentration, ergibt die Anzahl Wassermolekeln, die sich mit einer Salzmolekel in der fraglichen Lösung verbunden hatten.

In den folgenden Tafeln sind die Anzahl Grammmolekeln Wasser, die eine Verbindung eingegangen waren, und die Anzahl Wassermolekeln, die sich mit einer Molekel der gelösten Substanz bei der fraglichen Konzentration verbunden hatten, angeführt, m ist die Konzentration der Lösung, bezogen auf 1000 g des Lösungsmittels; α ist die Dissoziation der Lösung; L ist die molekulare Erniedrigung, berechnet aus der Konzentration und Dissoziation; $\frac{\Delta}{m}$ ist die beobachtete molekulare Erniedrigung; L' ist die korrigierte oder wahre molekulare Erniedrigung (die Korrektion ist mit Hilfe der spezifischen Gewichtsbestimmungen angebracht worden); M ist die Anzahl Grammmolekeln Wasser in Verbindung mit der gelösten Substanz.

H ist die Anzahl Molekeln Wasser, die sich mit einer Molekel der gelösten Substanz verbunden haben, die Zusammensetzung der Hydrate bei der fraglichen Konzentration; sie beträgt $\frac{M}{m}$.

LiBr.

Tabelle 111. Hydrate.

m	α	L	Δ/m	L'	M	H
0·121	0·87	3·49	3·80	3·78	—	—
0·242	0·85	3·43	3·74	3·72	4·3	17·8
0·484	0·76	3·27	4·01	3·95	9·6	19·8

m	α	L	Δ/m	L'	M	H
0·969	0·72	3·20	4·41	4·30	12·9	13·3
1·940	0·61	2·99	5·31	5·04	22·8	11·8
3·880	0·48	2·75	7·89	7·40	34·9	9·0
4·850	0·42	2·64	9·07	7·84	36·8	7·6

LiJ.

Tabelle 112 Hydrate.

0·080	0·98	3·68	3·70	3·68	—	—
0·161	0·95	3·63	3·65	3·63	—	—
0·322	0·94	3·61	3·79	3·75	2·0	6·2
0·645	0·88	3·50	4·19	4·10	8·3	13·0
1·29	0·81	3·37	4·75	4·54	14·3	11·0
2·58	0·80	3·35	6·28	5·67	22·7	8·8
3·22	0·65	3·06	7·76	6·88	30·6	9·5
5·16	0·45	2·70	11·43	9·27	39·3	7·6

NaBr.

Tabelle 113. Hydrate.

0·07	0·97	3·66	3·77	3·76	—	—
0·13	0·91	3·55	3·55	3·54	—	—
0·26	0·88	3·49	3·49	3·47	—	—
0·52	0·84	3·42	3·54	3·49	1·1	2·2
1·03	0·79	3·33	3·70	3·61	4·3	4·2
1·55	0·75	3·26	4·00	3·84	8·4	5·4
2·07	0·71	3·18	4·16	3·94	10·7	5·2
2·59	0·66	3·09	4·36	4·06	13·5	5·2
3·10	0·62	3·01	4·52	4·15	15·2	5·0
3·62	0·56	2·90	4·98	4·51	19·5	5·4

NaJ.

Tabelle 114. Hydrate.

0·083	0·94	3·61	3·78	3·76	—	0
0·167	0·91	3·55	3·56	3·53	—	0
0·334	0·85	3·44	3·55	3·50	—	0
0·669	0·80	3·35	3·64	3·55	3·1	4·6
1·336	0·74	3·24	4·01	3·81	8·3	6·2
2·007	0·73	3·22	4·34	4·01	10·9	5·4
2·676	0·67	3·11	4·75	4·28	15·2	5·7
3·345	0·59	2·96	5·38	4·70	20·5	6·1
4·014	0·56	2·90	5·65	4·79	21·9	5·4
4·683	0·49	2·77	6·30	5·19	25·9	5·3

m	α	L	Δ/m	L'	M	H
			$CaCl_2$.			
			Tabelle 115. Hydrate.			
0·5	0·573	2·96	5·47	4·39	18·0	36·0
1·0 [1)]	0·462	2·75	6·34	6·18	30·7	30·7
1·5 [1)]	0·403	2·64	7·54	7·20	35·1	23·4
2·0 [1)]	0·351	2·54	8·95	8·40	38·7	19·3
2·274	0·318	3·04	11·11	9·52	37·8	16·8
2·598	0·288	2·93	11·16	10·37	39·8	15·3
2·923	0·256	2·81	12·79	11·80	42·3	14·5
3·248	0·233	2·73	14·32	13·02	43·9	13·6
			$CaBr_2$.			
			Tabelle 116. Hydrate.			
0·452	0·484	3·66	5·18	5·10	15·7	35
0·903	0·371	3·24	6·86	6·64	28·4	31
1·506	0·313	3·02	8·69	8·20	35·1	23
1·807	0·283	2·93	9·07	8·44	36·2	20
2·409	0·230 [2)]	2·71 [2)]	12·66	11·44	42·4	17
3·011	0·183 [2)]	2·54 [2)]	15·61	13·72	45·2	15
			CaJ_2.			
			Tabelle 117. Hydrate.			
0·078	0·80	4·84	4·85	4·83	—	—
0·156	0·76	4·69	4·77	4·70	—	—
0·312	0·71	4·50	5·05	4·95	5·0	16
0·624	0·64	4·24	6·12	5·86	15·3	25
1·248	0·54	3·87	8·04	7·34	25·5	20
2·184	0·32	3·05	12·37	10·44	39·3	18
3·120	0·26	2·83	19·23	15·67	45·8	15
			$Ca(NO_3)_2$.			
			Tabelle 118. Hydrate.			
4·150	0·060	2·10	—	—	—	—
3·320	0·109	2·29	7·33	6·01	34·4	10
2·905	0·145	2·43	6·65	5·62	31·6	11
2·075	0·230	2·74	5·59	5·06	25·5	12
1·660	0·282	2·94	5·23	4·81	21·6	13
1·038	0·385	3·33	4·89	4·65	15·7	15
0·415	0·531	3·88	4·39	4·32	10·2	25
0·208	0·610	4·17	4·37	4·34	3·9	19
0·104	0·677	4·44	4·52	4·50	—	—
0·042	0·765	4·76	4·76	—	—	—

[1)] Jones und Getman, Diese Zeitschr. **46**, 244 (1904) und Physik. Review **18**, 146 (1904). [2)] Durch Extrapolation gefunden.

m	α	L	Δ/m	L'	M	H
			$SrBr_2$.			
			Tabelle 119. Hydrate.			
0·626	0·384	3·29	5·59	5·39	21·6	35
1·565	0·301	2·98	8·00	7·42	33·2	21
1·878	0·271	2·87	8·78	8·18	36·0	19
2·191	0·247	2·78	10·04	9·04	38·6	18
			SrJ_2.			
			Tabelle 120. Hydrate.			
0·070	0·88	5·13	5·13	5·11	—	—
0·141	0·80	4·83	5·10	5·06	2·5	18
0·281	0·75	4·73	5·36	5·27	5·7	20
0·562	0·72	4·53	6·51	6·36	16·0	29
1·125	0·63	4·20	8·04	7·52	24·5	22
1·687	0·53	3·83	10·08	9·98	34·2	20
			$BaBr_2$.			
			Tabelle 121. Hydrate.			
0·4516	0·331	3·09	5·11	5·02	21·4	47
0·6774	0·319	3·06	5·74	5·59	25·1	37
0·9032	0·317	3·04	5·87	5·51	24·9	28
1·1290	0·297	2·96	6·24	5·93	27·7	25
1·3548	0·285	2·92	6·66	6·28	29·7	22
1·5806	0·272	2·87	7·12	6·63	31·5	20
1·8064	0·249	2·79	7·67	7·06	33·9	19
2·2580	0·201	2·61	8·43	7·59	36·4	16
			BaJ_2.			
			Tabelle 122. Hydrate.			
0·076	0·82	4·91	4·92	4·91	—	—
0·153	0·79	4·80	5·00	4·96	1·80	12
0·306	0·77	4·72	5·17	5·08	4·0	13
0·612	0·74	4·61	6·08	5·86	11·8	19
0·917	0·68	4·39	6·69	6·29	16·8	18
1·222	0·63	4·20	7·54	6·98	22·1	18
1·528	0·57	3·98	8·67	7·83	27·3	18
1·834	0·53	3·83	9·54	8·44	30·3	17
2·139	0·47	3·61	11·22	9·67	34·8	16
			$MgCl_2$.			
			Tabelle 123. Hydrate.			
0·464	0·60	4·09	5·35	5·30	12·7	28
0·927	0·51	3·76	6·62	6·49	23·3	25
1·391	0·42	3·42	7·78	7·55	30·4	22
1·854	0·36	3·20	9·38	8·97	35·7	19
2·318	0·29	2·93	11·60	10·92	40·7	17

m	α	L	Δ/m	L'	M	H
			$MgBr_2$.			
			Tabelle 124. Hydrate.			
0·321	0·41	3·38	5·27	5·21	19·3	60
0·642	0·37	3·24	6·17	6·03	25·9	40
0·964	0·34	3·12	7·11	6·85	30·2	32
1·610	0·27	2·86	9·44	8·85	37·6	23
2·571	0·18	2·53	14·60	12·96	44·7	18
			$Mg(NO_3)_2$.			
			Tabelle 125. Hydrate.			
0·077	0·79	4·79	4·80	4·78	—	—
0·155	0·75	4·65	4·86	4·82	1·9	12
0·309	0·68	4·39	5·02	4·95	6·3	20
0·618	0·60	4·09	5·75	5·60	15·0	24
0·927	0·52	3·79	6·39	6·14	21·2	23
1·236	0·47	3·61	7·00	6·62	25·2	20
1·545	0·39	3·31	7·77	7·25	30·2	19
1·854	0·34	3·12	8·84	8·47	35·1	19
2·163	0·29	2·94	10·40	9·40	38·2	18
			$MgSO_4$.			
			Tabelle 126. Hydrate.			
0·060	0·95	3·63	2·30	2·30	—	—
0·121	0·87	3·48	2·17	2·17	—	—
0·242	0·70	3·16	2·00	2·00	—	—
0·483	0·55	2·88	1·90	1·90	—	—
0·724	0·46	2·70	1·93	1·91	—	—
1·449	0·33	2·47	2·24	2·20	—	—
1·932	0·24	2·31	2·62	2·55	—	—
			$Zn(NO_3)_2$.			
			Tabelle 127. Hydrate.			
0·065	0·820	4·96	4·95	4·93	—	—
0·129	0·794	4·85	4·90	4·88	0·33	25
0·258	0·724	4·60	4·96	4·91	3·50	14
0·516	0·640	4·29	5·45	5·31	10·70	21
1·290	0·460	3·61	6·92	6·59	24·3	19
1·548	0·408	3·41	7·69	7·23	29·3	19
1·806	0·370	3·27	8·15	7·57	31·5	18
2·064	0·316	3·07	8·83	8·12	34·4	17
2·580	0·243	2·79	10·46	9·33	38·9	15
			$ZnSO_4$.			
			Tabelle 128. Hydrate.			
0·051	0·48	2·78	—	—	—	—
0·102	0·42	2·67	1·90	1·90	—	—

m	a	L	Δ/m	L'	M	H
0·203	0·36	2·56	1·83	1·83	—	—
0·406	0·30	2·44	1·71	1·71	—	—
0·609	0·26	2·37	1·69	1·69	—	—
1·015	0·24	2·33	1·72	1·71	—	—
1·421	0·17	2·20	1·91	1·89	—	—
1·624	0·15	2·16	2·05	2·01	—	—
1·827	0·13	2·12	2·18	2·13	—	—
2·032	0·05	1·97	2·46	2·39	—	—

$Cd(NO_3)_2$.

Tabelle 129. Hydrate.

0·1691	0·463	3·58	5·12	5·09	16·8	100
0·3382	0·405	3·37	5·33	5·26	19·9	59
0·6764	0·323	3·06	5·96	5·83	26·4	39
1·0146	0·286	2·92	6·45	6·23	29·5	29
1·6910	0·192	2·57	7·65	7·21	35·72	21
2·3674	0·136	2·37	—	—	—	—
2·7056	0·098	2·21	9·61	8·65	41·3	—

$CdSO_4$.

Tabelle 130. Hydrate.

0·063	0·486	2·76	3·19	—	—	—
0·125	0·408	2·62	2·85	—	—	—
0·250	0·340	2·49	2·63	—	—	—
0·500	0·279	2·38	2·52	—	—	—
0·625	0·239	2·30	2·54	—	—	—
0·875	0·228	2·28	2·73	—	—	—
1·000	0·196	2·22	2·87	—	—	—
1·250	0·148	2·14	3·33	—	—	—

$AlCl_3$.

Tabelle 131. Hydrate.

2·124	0·177	2·88	21·18	19·32	48·1	23
1·593	0·237	3·22	14·98	14·15	43·7	28
1·434	0·253	3·31	13·60	13·10	42·0	29
1·195	0·312	3·64	11·40	11·00	37·2	31
0·876	0·388	4·07	9·09	8·84	30·0	35
0·657	0·435	4·33	7·79	7·63	24·0	37
0·531	0·476	4·56	7·21	7·10	19·8	37
0·398	0·529	4·86	6·52	6·45	13·7	34
0·299	0·570	4·91	6·15	5·63	7·1	23
0·200	0·620	5·38	5·74	5·71	3·3	16

m	a	L	Δ/m	L'	M	H
			$Al(NO_3)_3$.			
			Tabelle 132. Hydrate.			
1·066	0·306	3·61	11·06	10·36	36·2	34
0·853	0·366	3·94	9·60	9·12	31·2	37
0·746	0·407	4·17	9·06	8·68	29·0	39
0·533	0·478	4·58	8·00	7·77	23·5	48
0·320	0·564	5·06	7·15	7·02	15·5	49
0·213	0·621	5·38	6·57	5·78	3·8	13
			$Cr(NO_3)_3$.			
			Tabelle 133. Hydrate.			
0·0934	0·774	6·18	5·90	5·88	—	—
0·1868	0·754	6·07	6·12	6·06	—	—
0·3736	0·629	5·37	6·68	6·55	10·0	27
0·5604	0·556	4·96	7·41	7·18	17·5	31
0·9340	0·421	4·21	9·42	8·96	29·5	31
1·1208	0·353	3·83	10·32	9·66	33·5	30
1·3076	0·293	3·49	11·22	10·34	36·8	28
1·4944	0·241	3·20	12·81	11·66	40·3	27
1·8680	0·171	2.81	15·78	13·94	44·3	24
			$Fe(NO_3)_3$.			
			Tabelle 134. Hydrate.			
1·4960	0·226	3·15	14·30	13·03	42·1	28
1·3464	0·253	3·30	12·82	11·81	40·0	29
1·0472	0·333	3·87	10·92	10·26	34·0	33
0·7480	0·430	4·30	9·00	8·47	27·4	37
0·4488	0·535	4·90	7·63	7·42	19·4	43
0·2992	0·615	5·35	6·93	6·84	11·3	37
0·1496	0·716	5·92	6·37	6·34	6·6	—
0·0748	0·800	6·39	6·39	—	—	—
			H_2SO_4.			
			Tabelle 135. Hydrate.			
1·0	0·507	2·83	4·19	4·04	16·8	16·8
1·5	0·443	2·71	4·96	4·70	23·5	15·7
2·0	0·398	2·63	5·65	5·24	28·0	14·0
2·5	0·358	2·55	6·51	5·91	31·1	12·4
2·73	0·35	3·26	7·69	6·86	29·1	10·7
3·28	0·29	2·94	8·84	7·34	33·3	10·2
3·825	0·25	2·79	10·72	8·83	38·0	10·0
4·37	0·21	2·63	13·13	9·93	40·8	9·3

Diese Ergebnisse sind als Kurven in den Figg. 18—23 aufgezeichnet. In den Abbildungen 18—21 stellt die Ordinate M die Anzahl

Grammmolekeln Wasser dar, die bei der Konzentration m mit der gelösten Substanz verbunden waren. Die Glätte der Kurven, die die Beziehung zwischen Konzentration der Lösung und der Zusammensetzung

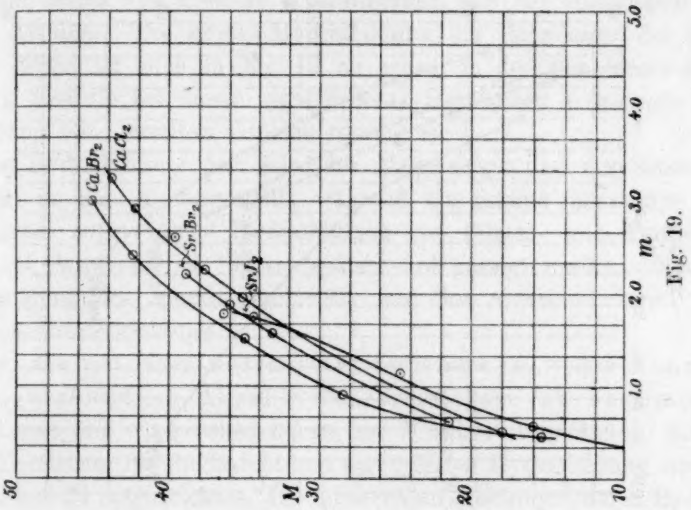


Fig. 19.

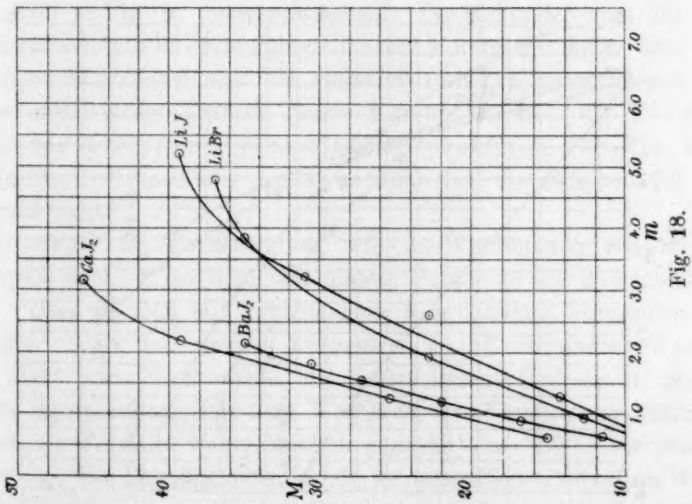


Fig. 18.

der Hydrate darstellen, ist wirklich überraschend, wenn wir in Erwägung ziehen, welche Anzahl experimentell ermittelter Grössen in jedem Punkt der Kurve enthalten ist. Es sind nämlich nicht weniger als vier solche Grössen: 1. die Konzentration der Lösung; 2. die Ge-

frierpunktserniedrigung; 3. das spezifische Gewicht der Lösungen, und 4. die Dissoziationen der Lösungen. Die Grössen 1. und 3. können sehr genau gemessen werden. Die Grösse 2 kann mit einem ziemlich

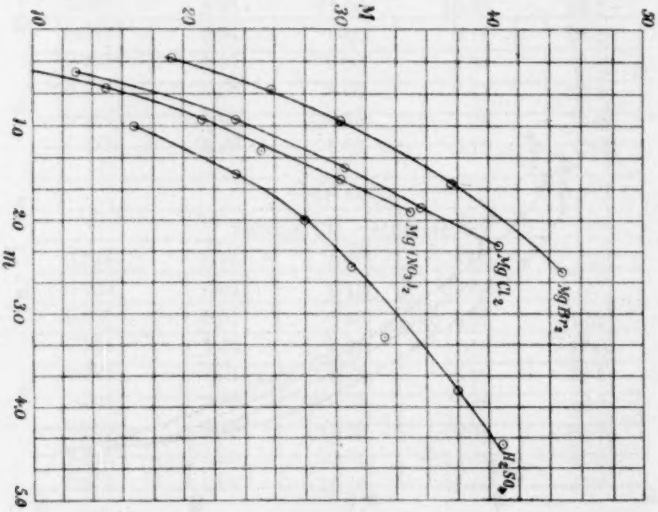


Fig. 20.

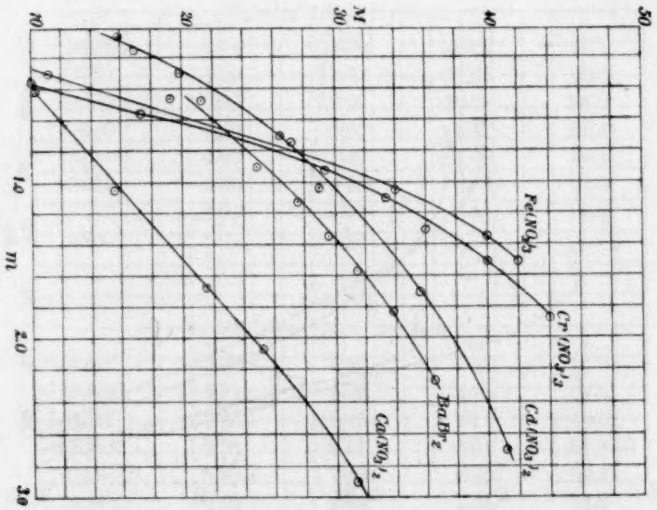


Fig. 21.

grossen Grade von Genauigkeit bestimmt werden, aber bei den konzentriertesten Lösungen, die wir untersucht haben, ist notwendig ein merkbarer Fehler mit der Gefrierpunktsbestimmung verknüpft. Die Grösse 4. endlich ist am schwierigsten genau zu bestimmen, da sie ja oft sowohl

die Gefrierpunkts-, wie auch die Leitfähigkeitsmethode einschliesst. Figur 18 zeigt, dass die Haloidsalze der alkalischen Erden stärker hydratisiert sind als die Haloidverbindungen des Lithiums, und diese wiederum zeigen viel grössere Hydratbildung, als die Haloidsalze der andern Alkalien. Die grosse Hydratbildung der Haloidsalze der alkalischen Erden ist auch in Fig. 19 zu sehen, in der man ferner noch bemerkt, dass die bei diesen verschiedenen Substanzen auftretende Hydratbildung von derselben Grössenordnung ist.

Die Hydratbildung der Salze des Magnesiums und der Schwefelsäure ist in Fig. 20 dargestellt, während die grösste überhaupt von Elektrolyten aufgewiesene Hydratbildung von Chrom- und Ferrinitrat in Fig. 21 dargestellt ist. Etwas später wird gezeigt werden, dass die Hydratbildung des Aluminiumchlorids und des Aluminiumnitrats von derselben Grössenordnung ist.

Um die mit einer Molekel der Substanz bei jeder Konzentration verbundene Anzahl Wassermolekeln zu bestimmen, braucht man, wie wir gesehen haben, nur M mit m zu dividieren. Einige dieser Ergebnisse für die Substanzen der grössten Hydratbildung sind in Figg. 22 und 23 aufgezeichnet. Die quaternären Elektrolyte, deren Hydratbildung mit einem genügenden Grade von Genauigkeit berechnet werden konnte, sind in Fig. 22 zusammengestellt. Die Ordinaten sind die Anzahl Wassermolekeln in Verbindung mit einer Molekel des Salzes oder den Ionen einer Salzmolekel, und die Abszissen stellen Konzentrationen dar.

Die auffallendste Tendenz dieser Kurven ist, dass die Konzentration der grössten Hydratbildung praktisch für die verschiedenen Substanzen eine Konstante ist, die zwischen 0·2 und 0·6 normal liegt.

Da sowohl die Konzentration, wie die Verdünnung von diesem Punkte aus wachsen, so wird von diesem Punkte an die Hydratbildung kleiner. Dass sie sich mit zunehmender Konzentration vermindert, ist notwendig, da ja bei grosser Konzentration die vorhandene Wassermenge nicht ausreichen würde, die komplexesten Hydrate zu bilden. Dass die Hydratbildung mit dem Wachstum der Verdünnung abnimmt, ist durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, dass die Gefrierpunktsmethode und die Leitfähigkeitsmethode im wesentlichen dieselben Werte für die Dissoziation verdünnter Lösungen ergeben. Die gleichen in Fig. 22 ersichtlichen allgemeinen Beziehungen sind auch an Fig. 23 zu bemerken, die die Zusammensetzung der Hydrate für eine Anzahl ternärer Elektrolyte und einen binären Elektrolyten darstellt. Die Leitfähigkeitszahlen bei 0° und die Bestimmungen der spezifischen Ge-

wichte für Kalziumchlorid und Kalziumbromid sind noch nicht zuverlässig genug, um ihre Hydratbildung für verdünntere Lösungen berechnen zu lassen. Wir können jedoch aus den Kurven entnehmen, dass die grösste

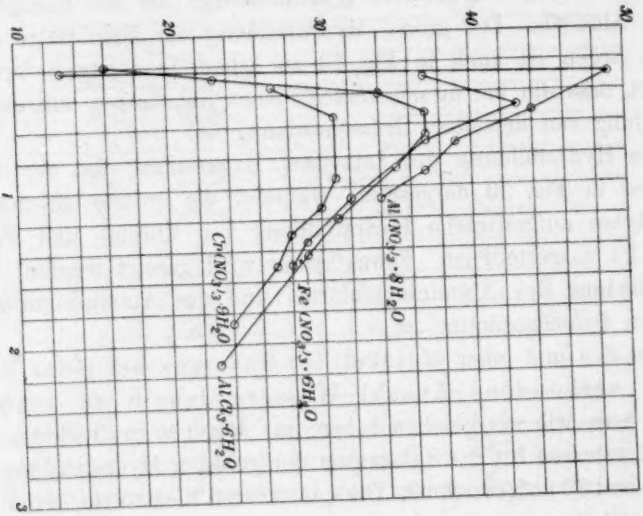


Fig. 22.

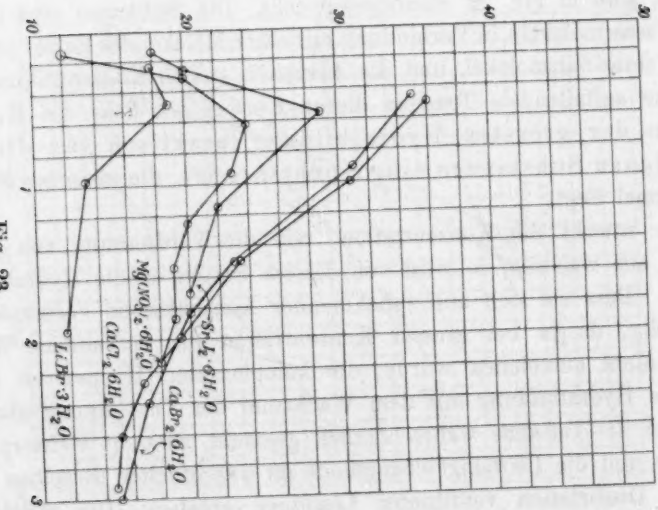


Fig. 23.

Hydratbildung gerade erreicht ist. Das Maximum der Hydratbildung für die Substanzen, deren Ergebnisse auf dieser Tafel angegeben sind, liegt auch bei einer Konzentration von ungefähr 0·5 — 0·7-molekular-normal, und weicht nicht sehr von Substanz zu Substanz ab.

Bilden die Molekeln oder die Ionen die Hydrate?

Als wir unsere letzte Arbeit[1]) über diesen Gegenstand veröffentlichten, schien aus den Ergebnissen hervorzugehen, dass die Molekeln und nicht die Ionen die Hydrate bildeten. Jetzt aber, wo eine viel grössere Menge von Zahlen über diesen Gegenstand zur Verfügung stehen, sind wir zu einem andern Schlusse gelangt. Wir haben vorhin gesehen, dass die Konzentration der grössten Hydratbildung selten grösser, als 0·5-molekularnormal ist. Bei dieser Konzentration ist die Dissoziation der meisten untersuchten Substanzen sehr gross. In solchen Lösungen haben wir also eine viel grössere Anzahl von Ionen, als von Molekeln, und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Ionen mit dem Wasser die Hydrate bilden. Die Molekeln können aber auch Hydrate bilden.

Zusammenfassung.

1. Fast alle achtundsechzig Elektrolyte, mit denen wir in konzentrierten Lösungen gearbeitet haben, geben eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung in Wasser, die grösser, als die aus ihrer Dissoziation berechnete ist; ausgenommen sind einige wenige Sulfate, von denen gezeigt wurde, dass sie sich in solchen Lösungen polymerisieren.

2. Die meisten Gefrierpunktskurven, die ausgearbeitet wurden, zeigen ein wohl ausgeprägtes Minimum, und dies liegt gewöhnlich bei einer Konzentration von ungefähr 0·1—0·2-normal.

3. Die Siedepunktskurven, so weit sie ausgearbeitet wurden, zeigen auch ein Minimum, aber dieses Minimum tritt bei einer grössern Konzentration auf, als das in der entsprechenden Gefrierpunktskurve.

4. Die Leitfähigkeitskurven und die Kurven der Brechbarkeiten weisen kein Anzeichen eines Minimums auf, auch nicht bei den Konzentrationen, bei denen sich Minima in der Gefrierpunkts- und Siedepunktskurve zeigen.

5. Die Theorie, die in Anbetracht aller dieser Tatsachen entwickelt wurde, ist, dass sich in solchen konzentrierten Lösungen die gelöste Substanz mit dem Lösungsmittel verbindet, indem sich Hydrate bilden. Diese bestehen in konzentrierten Lösungen zusammen mit den Ionen, die durch die Dissoziation des Salzes entstehen.

6. Es war ausgesprochen worden, dass, wenn solche Hydrate in Lösung vorhanden sind, diejenigen Substanzen, die aus solchen Lösungen mit den grössten Kristallwassermengen auskristallisieren, auch diejenigen Substanzen sein werden, von denen

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 356 (1904).

unter sonst gleichen Umständen zu erwarten sein wird, dass sie die komplexesten Hydrate in solchen Lösungen bilden.

7. Es wurde eine sorgfältige Bearbeitung dieser Beziehung unternommen, indem diejenigen Substanzen verglichen wurden, die mutmasslich in diesen Gesichtskreis gehörten. Der Vergleich musste natürlich auf die Salze einer gegebenen Säure und die Metalle einer gewissen Gruppe, oder auf die meisten Metalle von in Beziehung stehenden Gruppen beschränkt werden.

Das Ergebnis ist, dass die achtundvierzig so weit untersuchten Substanzen, die Kristallwasser haben, mit ganz wenigen deutlichen Ausnahmen dieser Beziehung gehorchen, und dass selbst diese Ausnahmen nicht unbedingt Ausnahmen sind.

8. Ferner wurde ausgesprochen, dass die Tatsache, dass das Siedepunktsminimum bei einer grössern Konzentration eintritt, als das Gefrierpunktsminimum, ein gutes Beweismittel für unsere Theorie ist.

Die Hydrate in Lösung müssen bei höhern Temperaturen instabiler sein, und deshalb wird zu ihrer Bildung dann eine grössere Konzentration erforderlich sein.

9. Jede von den achtundsechzig untersuchten Substanzen, die ohne Kristallwasser kristallisiert, gibt in konzentrierter Lösung eine verhältnismässig kleine Gefrierpunktserniedrigung, aber die meisten von ihnen geben doch zu gleicher Zeit eine Erniedrigung, die grösser ist, als sich aus ihrer Dissoziation berechnen lässt. Diese Substanzen werden deshalb, wie diejenigen, die mit Kristallwasser kristallisieren, Hydrate in konzentrierten Lösungen bilden, aber diese Hydrate werden viel weniger Wasser enthalten; ganz wie zu erwarten war.

10. Die wirkliche Bedeutung des Minimums in der Gefrierpunktskurve ist diese: Es ist diejenige Konzentration, bei der die sich vermindernde Dissoziation gerade der mit steigender Konzentration wachsenden Hydratbildung das Gleichgewicht hält.

11. Es wurde dann für diejenigen Substanzen, für die genügend viel Zahlen bereits bestimmt waren, die Zusammensetzung der Hydrate berechnet. Es wurde gezeigt, dass es eine Konzentration für die grösste Hydratbildung gibt, und dass diese Konzentration für die verschiedenen Substanzen nicht sehr verschieden ist.

12. Aus der Konzentration der grössten Hydratbildung, 0·2 bis 0·3 g-molekular-normal, wurde der Schluss gezogen, dass die Ionen die Fähigkeit besitzen, sich mit dem Wasser zu verbinden und so Hydrate darzustellen. Diese Fähigkeit können auch die Molekeln besitzen.

Allgemeine Bedeutung dieser Untersuchung.

Es ist gegen die moderne Theorie der Lösungen der Vorwurf erhoben worden, dass sie nur für verdünnte Lösungen gültig sei, und es liegt eine gewisse Berechtigung in dieser Kritik. Es ist behauptet worden, dass die Gasgesetze nur auf verdünnte Lösungen sich anwenden lassen, und nach den verfügbaren Zahlen schien dies wirklich der Fall zu sein.

Wir glauben, dass die mindestens teilweise Erklärung dieser auffälligen Unregelmässigkeit jetzt vorliegt. In konzentrierten Lösungen ist ein Teil des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz verbunden, und solche Lösungen sind deshalb konzentrierter, als es der Menge an gelöster Substanz nach scheinen sollte.

Wenn dieses in Rechnung gezogen wird, wird wahrscheinlich gezeigt werden können, dass die Gasgesetze für konzentrierte Lösungen sowohl, wie für verdünnte gelten. Für solche Anwendungen wird man wahrscheinlich auch solche Faktoren in Rechnung ziehen müssen, wie wir sie in der Gasgleichung von Van der Waals finden, aber dies würde die Parallele zwischen dem Gaszustand und dem Zustand der gelösten Substanz nur noch einleuchtender machen.

Das Vorhandensein von Hydraten in wässerigen Lösungen einiger Nichtelektrolyte.

Nachdem wir gefunden hatten, dass Hydrate in wässerigen Lösungen der meisten Elektrolyte existieren, lenkten wir natürlich unsere Aufmerksamkeit auf die Nichtelektrolyte. Eine Anzahl typischer Nichtelektrolyte wurde auf im allgemeinen dieselbe Weise untersucht, wie die Elektrolyte. Die Gefrierpunkte einer Reihe von Lösungen jeder Verbindung wurden bestimmt, und ebenso ihre spezifischen Gewichte. Aus diesen Zahlen war es, wie wir gesehen haben, wirklich nicht schwer, die Grösse der Hydratbildung zu berechnen. In dieser Weise haben wir mit Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Azeton, Azetamid, Harnstoff, Chloralhydrat, Glyzerin, Glukose, Fruktose, Mannit, Laktose und Rohrzucker gearbeitet. Während die meisten dieser Verbindungen eine nur kleine oder gar keine Hydratbildung zeigten, waren doch einige Hydrate von sehr beträchtlicher Zusammengesetztheit. Die Hydrate des Glyzerins sind so komplex, wie man sie bei irgend einem Elektrolyten finden kann, besonders in verdünnten Lösungen.

Rohrzucker zeigt auch beträchtliche Hydratbildung in allen untersuchten Verdünnungen, d. h. von 0·2 bis 2·0 fach normal. Die mit Rohrzucker erhaltenen Ergebnisse sind unten gegeben.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Tabelle 136. Gefrierpunktsbestimmungen.

m	Δ	Δ/m
0·2	0·404°	2·02
0·4	0·848	2·12
0·6	1·345	2·24
0·8	1·950	2·44
1·0	2·662	2·66
1·2	3·550	2·96
1·4	4·612	3·29
1·6	5·800	3·62
1·8	7·230	4·02
2·0	9·130	4·57

Tabelle 137. Spezifische Gewichte.

m	$w_{\text{Lösung}}$	$w_{C_{12}H_{22}O_{11}}$	w_{H_2O}	Korrektion %
0·2	25·5904	1·7100	23·8804	4·48
0·4	26·2388	3·4200	22·8188	8·72
0·6	26·8635	5·1300	21·7335	13·06
0·8	27·5078	6·8400	20·6678	17·33
1·0	28·0680	8·5500	19·5180	21·93
1·2	28·6920	10·2600	18·4320	26·27
1·4	29·3441	11·9700	17·3741	30·50
1·6	29·8762	13·6800	16·1962	35·22
1·8	30·4824	15·3900	15·0924	39·63
2·0	31·1005	17·1000	14·0005	44·0

Tabelle 138. Hydrate.

M	L	Δ/m	L'	M	H
0·2	1·86	2·02	1·93	2·0	10
0·4	1·86	2·12	1·94	2·3	5·8
0·6	1·86	2·24	1·95	2·5	4·2
0·8	1·86	2·44	2·02	4·4	5·5
1·0	1·86	2·66	2·07	5·5	5·5
1·2	1·86	2·96	2·18	8·1	5·7
1·4	1·86	3·29	2·29	10·4	7·4
1·6	1·86	3·62	2·35	11·6	7·2
1·8	1·86	4·02	2·43	13·0	7·2
2·0	1·86	4·57	2·56	15·2	7·6

Die auffällige Tendenz in den obigen Ergebnissen ist, dass sich die Zusammensetzung des Hydrats nicht besonders mit der Verdünnung ändert. Das ist ein ausgeprägter Gegensatz zu den Elektrolyten, bei denen wir sowohl Ionen wie auch Molekeln in Lösung haben.

Fruktose zeigt auch eine beträchtliche Hydratbildung, auch Methyl- und Äthylalkohol zeigten schwache Hydratbildungen. Die andern Nicht-

elektrolyte liessen, soweit sie untersucht wurden, bei keiner Verdünnung eine praktisch erhebliche Hydratbildung erkennen. Die Ergebnisse mit Nichtelektrolyten werden in vollem Umfange etwas später in dem American Chemical Journal veröffentlicht werden.

Zukünftige Arbeit.

Eine erhebliche Arbeitsmenge bleibt an den bereits untersuchten Elektrolyten noch zu tun, um die Grösse der Hydratbildung für die verdünntesten und konzentriertesten untersuchten Lösungen berechnen zu lassen. Die spezifischen Gewichte aller dieser Lösungen, sowie ihre Dissoziation müssen bestimmt werden, und die Arbeit wird jetzt auf dieses Problem gerichtet. Wir untersuchen auch eine Anzahl organischer Säuren und Basen, um uns zu versichern, ob sie Hydrate in Lösung bilden, und wenn, welchen Betrag die Hydratbildung erreicht.

Ferner werden wir auch die Siedepunkte und Dampfdrucke konzentrierter Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten untersuchen.

Wir werden auch andere Lösungsmittel als Wasser benutzen, um zu sehen, ob die in diesen Lösungsmitteln aufgelösten Substanzen sich auf gleiche Art und Weise mit dem Lösungsmittel verbinden, oder in derselben Ausdehnung, wie sie es mit Wasser tun.

Wir hoffen, dass eine Anzahl theoretischer Fragen geklärt werden kann, wenn hinreichende experimentelle Daten vorliegen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass wir auf diesem Wege die Erklärung dafür geben können, dass es anscheinend kein Verdünnungsgesetz gibt, welches für alle Typen von Elektrolyten gilt.

Chemisches Laboratorium, Johns Hopkins Universität.
Baltimore, April 1904 (eingeg. Mai 1904).

Enzymwirkung[1]).

I.

Von

H. P. Barendrecht.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Von den Enzymwirkungen wissen wir bis jetzt noch sehr wenig, von den Enzymen fast garnichts. Wir können höchstens sagen, dass die spezifisch katalytischen Wirkungen, welche vielen Extrakten lebenden Protoplasmas eigentümlich sind, wahrscheinlich gebunden sind an proteïnartige Körper. Beim Mischen dieser Extrakte mit Alkohol präzipitieren Proteïne und zugleich damit ein grosser Teil der Enzymeigenschaften. Angenommen also, dass die Enzyme besondere Proteïne sind, so ist doch, da wir auf dem Gebiet gewöhnlicher (toter) Eiweisskörper noch nahezu völlig im Dunkel sind, ein direkter chemischer Angriff auf diese (sozusagen) lebenden Eiweisskörper völlig aussichtslos. Zur quantitativen Bestimmung der Enzyme, z. B. der Diastase, hat man sich denn auch bekanntlich schon lange mit Bestimmung der Wirkungskraft des enzymhaltigen Extraktes begnügt.

Um weiter in dem doch so überaus wichtigen Gebiet der Enzyme vorzudringen, schien es dem Verfasser deshalb geraten, nur die Wirkungen der Enzyme zu studieren, und sich dabei vorläufig auf solche enzymatische Prozesse zu beschränken, wobei sowohl der ursprüngliche Stoff, wie die durch das Enzym daraus abgespaltenen Produkte, chemisch völlig bekannt sind.

Einige allgemeine Eigentümlichkeiten der bis jetzt untersuchten Enzymwirkungen hatten Verfasser zu der Hypothese geführt, dass die Enzyme ihre katalytische Wirkung durch Strahlung ausüben könnten. Bei der experimentellen Ausarbeitung erwies sich nun diese Hypothese durchaus fruchtbar.

Die katalytische Wirkung der Enzyme ist bekanntlich überhaupt verschieden von der der Säuren. Während z. B. die Inversion des Rohrzuckers durch Säure das typische Bild einer monomolekularen

[1]) Teilweise schon veröffentlicht in Versl. der koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 5. Mai 1904.

Reaktion gab, ist die Formel $k = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-x}$ bei der Invertinwirkung ganz unbrauchbar. Eine graphische Darstellung der Wirkung eines gegebenen Säure-, resp. Enzymquantums während derselben Zeit auf verschieden konzentrierte Rohrzuckerlösungen lässt den kennzeichnenden Unterschied sofort deutlich hervortreten.

Fig. 1 gibt das schematische Bild der Inversion durch Säuren. Das Geradebleiben der Linie deutet an, dass die Bildung von Invertzucker stets der Rohrzuckerkonzentration proportional bleibt.

Dagegen war bereits lange bekannt, dass die Wirkung eines Enzyms im allgemeinen nur von der Menge desselben abhängig ist. Bereits Barth[1]) fand aber bei niederm Rohrzuckergehalt Übereinstimmung mit der Säureinversion. Wiederholte Experimente des Verfassers bestätigten noch, dass das Schema Fig. 2 die Verhältnisse bei der Enzymwirkung darstellt. Also bei sehr geringer Rohrzuckerkonzentration befolgt die Enzyminversion das gleiche Gesetz wie die Säureinversion. Bei steigendem Rohrzuckergehalt ist die Wirkung desselben Invertinquantums nicht mehr proportional der Konzentration; bald erreicht man die horizontale Linie, das ist Unabhängigkeit der Wirkung von der Konzentration.

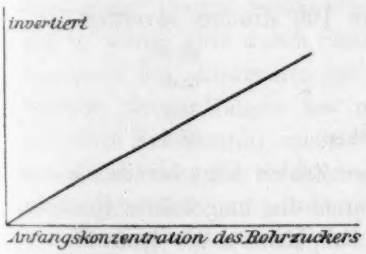


Fig. 1.

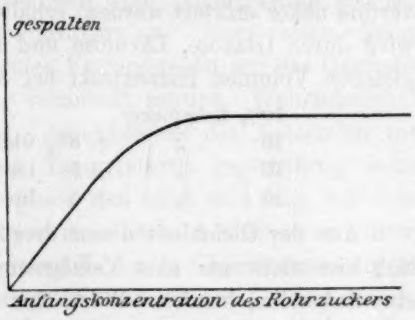


Fig. 2.

Dieses allen genügend untersuchten Enzymwirkungen[2]) eigentümliche Verhalten wird nun sogleich erklärt durch die Hypothese, dass die Enzyme durch Strahlung ihre spezifische Wirkung ausüben. Bleiben wir einfachheitshalber beim Beispiel der Invertinwirkung, und denken wir uns nebeneinander zwei Rohrzuckerlösungen, die eine von 20 %, die andere von 10 %. In der Lösung von 20 % wird die Strahlung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 474.

[2]) Die „Studien über proteolytische Enzyme in keimender Gerste" von Weis (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1903 und Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1903) ergaben auch für diese enzymatischen Vorgänge dasselbe Bild.

rings um jedes Enzymteilchen relativ bald von den umgebenden Rohrzuckermolekülen absorbiert sein; in der 10%igen Lösung wird die Sphäre, über welche die Enzymwirkung sich ausbreiten kann, viel grösser sein. Solange die Lösung genügend konzentriert ist, um alle von einem Enzymteilchen ausgehende Strahlung am Ende doch durch ein Zuckermolekül zu absorbieren, bevor der Abstand so weit geworden ist, dass die Strahlungsintensität nicht mehr genügt, um die Umsetzung zustande zu bringen, wird ein Enzymteilchen auch immer dieselbe Wirkung ausüben. Man könnte ein Invertinteilchen in konzentrierten Rohrzuckerlösungen vergleichen mit einer Lichtquelle in einem Nebel von verschiedener Dichte. Je dichter der Nebel, umso kleiner ist die Sphäre rings um die Lichtquelle, die alles Licht absorbiert.

Wenn Rohrzucker die Strahlung absorbiert, müssen wir aber auch eine grössere oder kleinere Absorption durch die Spaltprodukte erwarten. Bereits durch dieses Absorbieren der aktiven Strahlen werden diese verzögernd auf die Umsetzung einwirken.

Es gaben nun meine vielmals wiederholten Versuche das Resultat, dass die Inversion von Rohrzucker durch Invertin, welches aus sorgfältig getrockneter Hefe (später wird der Einfluss der Bereitungsweise der Invertine näher erörtert werden) erhalten worden war, ebensoviel verzögert wird durch Glukose, Lävulose und Invertzucker. So wurde mit einem gleichen Volumen Hefeextrakt bei 30° in 100 Minuten invertiert in:

10%	Rohrzucker			49·3%
10	„	+ 5%	Glukose	38·5
10	„	+ 5	Lävulose	38·3
10	„	+ 5	Invertzucker	38·3

Aus der Gleichheit dieser drei letzten Zahlen folgt bereits, dass es sich hier nicht um eine Verzögerung durch die umgekehrte Reaktion, eine Inversion, handelt. Wäre dies der Fall, dann sollte doch die verzögernde Wirkung von Invertzucker bedeutend grösser sein, als die eines gleichen Gewichtes Glukose oder Lävulose.

Weiter wurde konstatiert, dass eine andere Hexose, z. B. Galaktose, sogar die Inversion vielmehr verzögert als die Spaltungsprodukte von Rohrzucker selbst.

So gaben wieder bei 30°, in 145 Minuten gleiche Enzymmengen in:

				Invertiert:
5%	Rohrzucker			57·4%
5	„	+ 4%	Lävulose	46·7
5	„	+ 4	Galaktose	40·9

Umkristallisieren der Galaktose (bereits reines Produkt von Kahlbaum) aus Alkohol änderte nichts an diesem zuerst auffallenden Resultat.

Es ergab sich sogar, dass allgemein die andern Hexosen die Umsetzungsgeschwindigkeit genau doppeltsoviel herabsetzen, wie Glukose oder Lävulose.

In gleichen Verhältnissen wurde innerhalb 115 Minuten invertiert in:

5%	Rohrzucker			43·6%
5	„	+ 2%	Galaktose	35·5
5	„	+ 2	Mannose	36·1
5	„	+ 4	Glukose	36·1

Aus diesen Tatsachen geht hervor, dass bei der Inversion des Rohrzuckers die Erscheinungen sich verhalten, als ob von einem Invertinteilchen zwei Strahlungen in gleichen Mengen ausgehen, welche wir vorläufig Glukose- und Lävulosestrahlung nennen können. Jede Strahlung für sich ist imstande, ein Rohrzuckermolekül zu invertieren, die Glukosestrahlung wird nur von Glukose nicht, von Lävulose aber wohl absorbiert; die Lävulosestrahlung umgekehrt wird nur von Glukose und nicht von Lävulose absorbiert. In Übereinstimmung damit absorbiert jede andere Hexose nun auch beide Strahlungen. Wir könnten das Invertin also auffassen als (wahrscheinlich) einen Eiweisskörper mit Glukose- und Lävulosegruppen in einem besondern, strahlenden Zustand.

Nach diesem würde dann in den alten Theorien von Liebig und Nägeli doch etwas Wahres enthalten sein. Die „Übertragung von Bewegungszuständen der Moleküle, Atomgruppen und Atome verschiedener, das lebende Plasma zusammensetzender Verbindungen auf das Gärmaterial“[1]), würde aber durch Strahlung vermittelt werden. Wahrscheinlich sind auch hier Elektronen im Spiel. Jedenfalls ist das Aussenden von Strahlen durch Materie bei niedern Temperaturen gegenwärtig keine unerhörte Erscheinung mehr. Wie dieses nun auch sein mag, wir werden sehen, dass die Strahlenhypothese zu weitern quantitativen Untersuchungen führt und mit den gefundenen Zahlen in Übereinstimmung ist.

Denken wir uns z. B. eine genügend konzentrierte Lösung von $a\,g$ Rohrzucker in 100 ccm Wasser. Eine gegebene Menge Invertin gibt dann in der ersten Minute eine Menge Invertzucker, die von a unabhängig ist. Nennen wir diese m. Sobald aber Invertzucker da ist, ändert sich der Zustand. Es werden jetzt die Enzymstrahlen nicht mehr von dem Rohrzucker allein, sondern auch vom Invertzucker absorbiert. Wenn wir das Absorptionsvermögen von Invertzucker im Verhältnis zu dem von Rohrzucker n nennen, so ist nach einer Zeit t, wenn x alsdann den übriggebliebenen Rohrzucker darstellt, die Umsetzungsgeschwindigkeit $-dx$ nicht mehr m, sondern:

$$-dx = m\frac{x}{x+n(a-x)}dt.$$

[1]) Nägeli, Theorie der Gärung, S. 29.

Substituieren wir $\frac{a-x}{a} = y$, so wird die Gleichung:

$$a\,dy = m\,\frac{1-y}{1-y+ny}\,dt,$$

welche nach Integration gibt:

$$l\left(\frac{1}{1-y}\right) + \frac{1-n}{n}\,y = \frac{m}{na}\,t,$$

oder mit gewöhnlichen Logarithmen:

$$\log\frac{1}{1-y} + \frac{1-n}{n}\,0{\cdot}434\,y = \frac{m}{na}\,0{\cdot}434\,t.$$

Diese Gleichung hat zwei Konstanten: m und n. Die erste ist sogleich experimentell zu bestimmen aus der Anfangsgeschwindigkeit der Inversion. Nehmen wir z. B. die Experimente von A. G. Brown[1]), dann ist $\frac{m}{a}$, oder der Teil, der im Anfang in einer Minute invertiert wird, $\frac{0{\cdot}130}{30}$. Substituieren wir diesen Wert von $\frac{m}{a}$ in unsere Gleichung, so bekommen wir für n während der ganzen Serie von Browns Zahlen nahezu $^1/_2$.

Es scheinen also die Absorptionsvermögen zweier Moleküle, wie Rohrzucker und Glukose oder Lävulose, sich zu verhalten nahezu wie 2 zu 1, das ist wie ihre Massen. Wir fanden ja die Verzögerung, das ist die Absorption, durch Glukose und Lävulose gleich der durch Invertzucker. In der Gewichtseinheit ist das Verhältnis der Molekülzahl in Glukose zu dem in Rohrzucker $\frac{342}{180}$. Wenn nun das Absorptionsvermögen von einem Molekül Glukose das $\frac{180}{342}$-fache von dem eines Rohrzuckermoleküls ist, und wir in Rechnung bringen, dass Glukose und Lävulose jedes die Hälfte der totalen Strahlung ungehindert durchgehen lassen, so wird das Verhältnis der Absorptionsvermögen gleicher Gewichtsteile Glukose und Rohrzuker:

$$\frac{342}{180}\cdot\frac{180}{342}\cdot\frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

Ein Gewichtsteil Rohrzucker gibt durch Inversion $\frac{360}{342}$ Teile Invertzucker. Also n, das relative Absorptionsvermögen der Umsetzungsprodukte eines Gewichtsteiles Rohrzucker, ist hier $\frac{360}{342}\cdot\frac{1}{2} = 0{\cdot}525$. Die Formel der Umsetzungsgeschwindigkeit wird damit:

$$\log\frac{1}{1-y} + 0{\cdot}393\,y = 0{\cdot}827\,\frac{m}{a}\,t.$$

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1902, 377.

Mit dieser Formel ist die oben zitierte Serie von Brown noch besser im Einklang als mit der von Henri aufgestellten empirischen $2k_1 = \frac{1}{t}\log\frac{1+y}{1-y}$. Um die Abweichung von der Gleichung für die monomolekulare Reaktion zu zeigen, werden die Werte von $k = \frac{1}{t}\log\frac{1}{1-y}$ auch hier angegeben:

t	y	$k = \frac{1}{t}\log\frac{1}{1-y}$	$2k_1 = \frac{1}{t}\log\frac{1+y}{1-y}$	$k' = \frac{1}{t}\left(\log\frac{1}{1-y} + 0{\cdot}393\,y\right)$
30	0·130	0·00201	0·00376	0·00370
64	0·256	0·00201	0·00355	0·00357
120	0·454	0·00219	0·00356	0·00368
180	0·619	0·00232	0·00346	0·00368
240	0·738	0·00242	0·00343	0·00364
300	0·831	0·00257	0·00353	0·00366
360	0·890	0·00265	0·00343	0·00363
420	0·935	0·00283	0·00351	0·00369
480	0·961	0·00293	0·00354	0·00373
540	0·983	0·00327	0·00383	0·00398
581	0·990	0·00344	0·00395	0·0041

(Die zwei letzten Zahlen für y, welche sehr nahe $= 1$ sind, können wohl durch das Experiment nicht mit genügender Sicherheit bestimmt worden sein.)

Aus den ersten Zahlen hätten wir auch mit unserer Formel die Konstante $k' = 0{\cdot}827\,\frac{m}{a}$ zuvor berechnen können. Wegen der bereits anfangenden Verzögerung durch den entstandenen Invertzucker finden wir sie dann ein wenig zu klein.

Für $y = 0{\cdot}130$ ist: $k' = 0{\cdot}827\,\frac{m}{a} = 0{\cdot}827\,\frac{0{\cdot}130}{30} = 0{\cdot}00359$,

„ $y = 0{\cdot}256$ „ $k' = 0{\cdot}827\,\frac{0{\cdot}256}{64} = 0{\cdot}00332$.

Die Richtigkeit dieser mathematischen Formulierung können wir auf folgende Weise näher kontrollieren.

Es seien in die Lösung von a g Rohrzucker in 100 ccm vor der Versetzung mit Hefeextrakt auch noch b g Glukose oder Lävulose gebracht. Die Umsetzungsgeschwindigkeit wird alsdann sein:

$$-dx = \frac{x}{x + n(a-x) + \frac{1}{2}b}\,dt.$$

Indem wir wieder $\frac{a-x}{a} = y$ substituieren und integrieren, bekommen wir die Formel:

$$\left(n+\frac{1}{2}\,\frac{b}{a}\right)l\left(\frac{1}{1-y}\right)+(1-n)\,y=\frac{m}{a}\,t,$$

oder mit gewöhnlichen Logarithmen:

$$\log\frac{1}{1-y}+\frac{1-n}{n+\frac{1}{2}\,\frac{b}{a}}\,0{\cdot}434\,y=\frac{m}{\left(n+\frac{1}{2}\,\frac{b}{a}\right)a}\,0{\cdot}434\,t.$$

Zur Vergleichung mit der Formel für die Invertinwirkung in einer Lösung von a g Rohrzucker in 100 ccm Wasser ohne Hexosezusatz können wir unsere neue Formel noch in dieser Gestalt schreiben:

$$\log\frac{1}{1-y}+0{\cdot}393\,\frac{1}{1+\frac{b}{2na}}\,y=\frac{1}{1+\frac{b}{2na}}\cdot kt,$$

wenn wir $\frac{m}{na}\,0{\cdot}434=k$ setzen.

Dieselben Mengen Enzym unter gleichen Umständen, bei 30°, je in einer Rohrzuckerlösung und in einer Lösung von Rohrzucker und Glukose oder Lävulose wirkend, gaben nun folgende Zahlen.

10% Rohrzucker.			10% Rohrzucker + 5% Lävulose.		
t (Minuten)	y	$k=\frac{\log\frac{1}{1-y}+0.393y}{t}$	t	y	$k'=\frac{\log\frac{1}{1-y}+0.393\,\frac{1}{1+\frac{b}{2na}}\,y}{t}$
91	0·412	0·00432	85	0·297	0·00273
191	0.72	0·00437	181	0·555	0·00276
			251½	0·720	0·00296
			306	0·763	0·00270
			360	0·824	0·00271

Aus unserer Formel wird berechnet:

$$k'=\frac{1}{1+\frac{b}{2na}}\,k=0{\cdot}00295$$

10% Rohrzucker.			10% Rohrzucker + 2·5% Glukose.		
t	y	k	t	y	k'
65	0·307	0·0043	70	0·278	0·00328
115	0·498	0·0043	124	0·472	0·00344
221	0·783	0·0044	229	0·729	0·00348
			280	0·800	0·00340
			328	0·861	0·00344

$$\text{Berechnet } k'=\frac{1}{1+\frac{1}{1{\cdot}05}\times\frac{1}{4}}\,k=0{\cdot}0035.$$

20% Rohrzucker.			20% Rohrzucker + 5% Glukose.		
t	y	k	t	y	k'
68	0·258	0·00340	73	0·232	0·00258
199	0·63	0·00340	210	0·58	0·00267
259	0·735	0·00334	264	0·66	0·00257
			302	0·712	0·00254
			350	0·764	0·00248

$$\text{Berechnet } k' = \frac{1}{1+\frac{1}{1\cdot05}\times\frac{1}{4}}\,k = 0\cdot00274.$$

10% Rohrzucker.			10% Rohrzucker + 10% Glukose.		
t	y	k	t	y	k'
57	0·191	0·00293	57	0·124	0·00145
118	0·364	0·00287	116	0·237	0·00142
242	0·642	0·00288	237	0·435	0·00142
			295	0·522	0·00144
			358	0·604	0·00146

$$\text{Berechnet } k' = \frac{1}{1+\frac{1}{1\cdot05}}\,k = 0\cdot00149.$$

Eine weitere Prüfung gibt die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit bei Gegenwart verschiedener Mengen Glukose oder Lävulose.

Aus:
$$a\,dy = m\,\frac{a(1-y)}{a(1-y)+nay+\frac{1}{2}b}\,dt$$

ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit zu:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y=0} = \frac{m}{a}\,\frac{1}{1+\frac{1}{2}\,\frac{b}{a}},$$

während ohne Zusatz: $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y=0} = \frac{m}{a}$.

Also, wenn wir über eine gleiche kurze Zeit die gleiche Enzymmenge wirken lassen einerseits in einer Lösung von a g Rohrzucker in 100 ccm Wasser, anderseits in einer Lösung von a g Rohrzucker nebst b g Glukose oder Lävulose in 100 ccm Wasser, so werden die invertierten Mengen sich verhalten wie $\left(1+\frac{1}{2}\,\frac{b}{a}\right)$ zu 1.

Das Experiment ergab folgendes:

10% Rohrzucker.	10% Rohrzucker + 2·5% Lävulose.	
Invertiert in 25 Min.	Gefunden:	Berechnet:
14%	12·5%	12·4%

10% Rohrzucker. Invertiert in 25 Min. 12·4%	10% Rohrzucker + 5% Glukose. Gefunden: 9·7%	Berechnet: 9·9%
10% Rohrzucker. Invertiert in 57 Min. 19·1%	10% Rohrzucker + 10% Glukose. Gefunden: 12·4%	Berechnet: 12·7%
5% Rohrzucker. Invertiert in 35 Min. 16·6%	5% Rohrzucker + 16% Glukose. Gefunden: 8·2%	Berechnet: 8·3%

Es war nun zu erwarten, dass ausser den Hexosen auch alle indifferent reagierenden Substanzen, verzögernd auf die Inversion einwirken würden, wenn sie die Enzymstrahlung absorbieren. Die Versuche hatten sich hier aber zu beschränken auf solche Körper, die keine basische oder saure Reaktion zeigen oder durch Umsetzung in der Lösung hervorrufen könnten. Die Aktivität des Invertins ist doch bekanntlich höchst empfindlich für kleine Änderungen im Titer der Lösung.

Es wurden nun folgende Zahlen gefunden. Die gleichen Mengen Hefeextrakt gaben im selben Wasserbad von 30° innerhalb 120 Minuten aus:

			Inversion:
10% Rohrzucker			35·5%
10 „	+ 5%	Harnstoff	28·5
10 „	+ 5	Mannit	33
10 „	+ 5	Erythrit	28
10 „	+ 5	Glukose	29·8

In einer andern Versuchsreihe, während 127 Minuten, aus:

			Inversion:
10% Rohrzucker			58·1%
10 „	+ 5%	Dulcit	50·4
10 „	+ 5	Glukose	47·5

Es scheint also eine gewisse Beziehung zu geben zwischen den asymmetrischen *C*-Atomen und der Absorption. Mannit und Dulcit, die nur ein asymmetrisches *C*-Atom weniger haben als die Hexosen, übrigens ungefähr gleiche Molekülgrösse und -bau, verzögern bedeutend weniger.

Die Verzögerung durch Salizin gibt merkwürdige Zahlen. Zuerst wurde gefunden in gleichen Umständen aus:

			Inversion:
8% Rohrzucker			57·4%
8 „	+ 4%	Salizin	44·2
8 „	+ 4	Lävulose	46·7

Salizin ist eine Verbindung von γ-Glukose (nach der Nomenklatur von Tanret) und scheint sich nun gerade so zu verhalten, als ob nur

die Hexosegruppe in seinem Molekül die Absorption bestimmte. Die γ-Glukose ist eine Hexose, nicht identisch mit einer der Umsetzungsprodukte von Rohrzucker, absorbiert deshalb ebensoviel wie Galaktose und Mannose.

Dass wirklich jedes Molekül Salizin zweimal soviel wie ein Molekül Glukose absorbiert, also die verzögernde Kraft von Salizin (Molekulargewicht 286) zu der von Glukose sich verhält wie $\frac{2}{1}\frac{180}{286}$, ergab sich aus folgendem:

Gleiche Enzymmengen invertierten innerhalb 135 Minuten bei 30° aus:

				Inversion:
8%	Rohrzucker			54·2%
8	„	$+\frac{286}{180}$ 1%	Salizin	47·5
8	„	+ 2	Glukose	47·7

Andere von mir in dieser Beziehung untersuchte Glukoside verzögern aber viel mehr, als eine analoge Berechnung erwarten lassen würde.

Zugleich mit der eben mitgeteilten Reihe wurde Koniferin (Molekulargewicht 442) untersucht:

8%	Rohrzucker + $\frac{442}{180}$ 1%	Koniferin	24·6%

In einer andern Versuchsreihe gaben innerhalb 120 Minuten bei 30°:

8%	Rohrzucker			50·5%
8	„	$+\frac{203}{180}$ 2%	β-Methylglukosid	34
8	„	$+\frac{212}{180}$ 2	α-Methylgalaktosid	29·6
8	„	+ 4	Glukose	43·6

Bei Inversion von weniger konzentrierten Rohrzuckerlösungen werden die oben abgeleiteten Beziehungen nicht mehr bestehen. Verkleinern wir die Anfangskonzentration, so wird bald eine Verdünnung erreicht sein, bei welcher ein Teil der Strahlung nicht mehr rechtzeitig ein Rohrzuckermolekül trifft, aber entweder zuletzt vom Wasser absorbiert wird oder bei Erreichung eines Rohrzuckermoleküls zu zerstreut worden ist, um noch Inversion zustande zu bringen. Die Menge Rohrzucker, die durch eine gegebene Menge Invertin in einer gegebenen Zeit hydrolysiert wird, wird also stets abnehmen. Am Ende werden wir aber eine Anfangskonzentration erreichen, bei welcher innerhalb der Wirkungssphäre eines Enzymteilchens keine Rohrzucker- oder Invertzuckermoleküle einander beschatten können. Von diesem Punkte ab wird die Umsetzung, durch die gegebene Enzymmenge verursacht, gerade der

Rohrzuckerkonzentration proportional sein. Es hängt ja die Reaktionsgeschwindigkeit jetzt während des ganzen Verlaufes nur von der Anzahl Rohrzuckermoleküle ab, die im Durchschnitt in der aktiven Strahlungssphäre eines Enzymteilchens anwesend sind.

Es folgen hier einige von den bestimmten Zahlen, welche immer die gleiche Regelmässigkeit zeigten:

Konzentr. Rohrzucker in g für 100 ccm	Invertiert von gleichen Enzymmengen in 60 Min. in g für 100 ccm	in %
0·05	0·022	44
0·1	0·0448	44·8
0·125	0·0545	43·8
0·25	0·097	39
0·5	0·174	34·7
1	0·240	24
2	0·317	15·9

Ein anderer Versuch ergab:

Konzentration Rohrzucker in g für 100 ccm	Invertiert in g für 100 ccm
3	0·86
4	0·95
5	0·96
7	0·93

Die Umsetzung in der 3%igen Lösung war hier so weit fortgeschritten, dass die verzögernde Wirkung der Umsetzungsprodukte sich bereits geltend macht. Bei kürzerer Einwirkungsdauer würde die Gleichheit der Wirkung wahrscheinlich schon bei geringerer Konzentration anfangen.

Dass bei sehr kleiner Rohrzuckerkonzentration die Inversion durch Invertin wirklich ganz wie eine monomolekulare Reaktion vor sich geht, wurde noch näher bestätigt durch die folgende Versuchsreihe:

Anfangskonzentration: 0·096 g Rohrzucker in 100 ccm.

t (Minuten)	y	$k = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-y}$
10	0·089	0·040
20	0·149	0·035
45	0·333	0·039
72	0·465	0·038
115	0·65	0·040
145	0·72	0·038
175	0·785	0·038
205	0·83	0·038
235	0·865	0·037

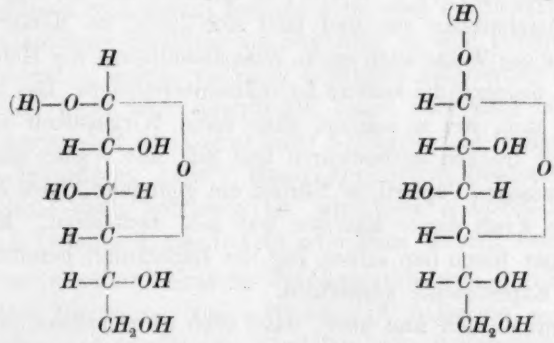
Bisher haben wir die synthetische Wirkung der Enzymstrahlen einfachheitshalber unberücksichtigt gelassen. Wo das Licht als Katalysator synthetisch und zersetzend wirken kann, müssen wir aber auch dasselbe von den Enzymstrahlen erwarten.

Es gibt aber verschiedene Ursachen, durch welche die Gleichgewichte bei der Katalyse durch Enzyme nicht leicht gefunden werden. Bei der Inversion von Rohrzucker in erster Stelle die sekundäre Umsetzung der Spaltungsprodukte.

Bereits O'Sullivan und Thompson[1]) beobachteten, dass hier zuerst birotierende Glukose entsteht. Später haben Tanret[2]) und Simon[3]) die Birotationsfrage von Glukose aufgeklärt. Der erstgenannte zeigte, dass es drei verschieden stark drehende Modifikationen der gewöhnlichen *d*-Glukose gibt, welche er α-, β- und γ-Glukose nannte. Nach Simon entspricht die β-Glukose, mit der in wässeriger Lösung konstanten Drehung 52·5°, der Aldehydkonstitution:

$$CH_2OH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH$$

Die doppelt drehende α-Glukose und die halbdrehende γ-Glukose sollen die stereoisomeren Laktone sein:



Ersetzung des (*H*) durch ein Alkoholradikal gibt bei α-Glukose ein α-Glukosid, bei γ-Glukose ein β-Glukosid.

Gegenüber dieser Auffassung der stabilen Glukose als Aldehyd steht eine andere, vor kurzem noch von Armstrong[4]) und Lowry[5]) verteidigte, nach welcher die gewöhnliche Glukose in wässeriger Lösung

[1]) Journ. Chem. Soc. 1890, 861.
[2]) Diction. de Chimie de Wurtz, 2. Suppl., p. 764.
[3]) Compt. rend. 1901, 487.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1903, 1305.
[5]) Journ. Chem. Soc. 1903, 1314.

ein Gleichgewicht von α- und β-Glukose sein würde. Meine Untersuchungen stimmen mit der Meinung von Simon überein.

Invertin ist bekanntlich das Enzym der α-Glukoside. Rohrzucker ist auch als α-Glukosid aufzufassen, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass bei Inversion die Glukose immer birotierend, das ist in der α-Modifikation abgeschieden wird. Diese α-Glukose geht nun aber allmählich in β-Glukose über, und es ist dadurch, dass die Rückbildung von Rohrzucker unmöglich wird. So lässt sich erklären, dass zuletzt immer alle Rohrzucker durch Invertin hydrolysiert wird.

Weitere Forschung enthüllte aber noch eine andere Ursache, durch welche möglicherweise die Reversion verhindert werden kann. Die Bereitungsweise des Invertins, das ist des Hefeextraktes, erwies sich nämlich von großem Einfluss auf die Eigenschaften des Enzyms.

Im Anfang habe ich zur Bereitung eines möglichst kräftigen Invertins eine Hefe benutzt, welche in Rohrzuckerlösung kultiviert worden war. 500 g dieser Hefe wurden mit 90 g Kieselgur und 500 ccm Wasser gemischt, in Leinwand gepresst und bei niedriger Temperatur (höchstens 50° im Wassermantel) in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet; nachher noch eine halbe Stunde in einem gewöhnlichen Trockenschrank bei 100°. Durch das Mischen mit Kieselgur trocknet die Masse gleichmässig aus und lässt sich leicht im Mörser zerreiben. Es wird auf diese Weise auch einem Zusammenkleben der Hefezellen vorgebeugt und dadurch die spätere Extraktion erleichtert. Das so erhaltene Pulver lässt sich, wie es scheint, ohne seine Wirksamkeit einzubüssen, beliebig lange trocken aufbewahren und gibt mit Wasser gemischt und durch ein einfaches Papierfilter filtriert ein genügend klares Filtrat. Die enzymatische Kraft dieser Extrakte war sehr bedeutend. Mit solchem Extrakt, immer frisch (am selben Tag der Benutzung) bereitet, sind die mitgeteilten Experimente ausgeführt.

Später ergab sich nun aber, dass auch gewöhnliche, also in Getreideextrakt gezüchtete Presshefe ein Enzym gab mit den oben beschriebenen Eigenschaften, wenn nur die Trocknung nicht bei zu hoher Temperatur stattgefunden hat. Es dürfte a priori auch erwartet werden, dass die aktive Glukosegruppe im Enzymmolekül eine andere Widerstandskraft gegen nachteilige Einflüsse haben würde wie die Lävulosegruppe. Gewöhnliche Lävulose ist in Lösung im allgemeinen eher zerstört als Glukose. Auch in Invertin tritt meistens ein Unterschied in derselben Richtung zutage. Trocknung bei zu hoher Temperatur, Erhitzung des trocknen Hefe-Kieselgurpulvers oberhalb 100° oder Alkoholpräzipitation des Extraktes und nachheriges Trocknen des präzipi-

tierten Enzyms gaben wiederholt Invertin, dessen Wirkung durch Lävulose bedeutend mehr als durch Glukose verzögert wurde. Die aktive Lävulose wird also eher unwirksam als die aktive Glukose.

So lässt sich auch der scheinbare Widerspruch meiner Resultate mit denen von Victor Henri[1]) aufklären. Dieser fand u. a.:

„4. L'addition de sucre interverti à un mélange de saccharose et d'invertine ralentit la réaction. Pour l'addition d'une même quantité de sucre interverti, le ralentissement est d'autant plus faible que la concentration en saccharose est plus grande. Ce ralentissement est produit presque uniquement par le lévulose contenu dans le sucre interverti."

Wahrscheinlich hat Henri sein Invertin aus bei höherer Temperatur getrockneter Hefe bereitet oder das käufliche Invertin benutzt, welches durch Alkoholpräzipitation erhalten ist.

Dass die Verzögerung durch eine gleiche Menge Invertzucker um so kleiner ist, je nachdem die Rohrzuckerkonzentration grösser ist, geht sogleich aus unsern Formeln hervor. Dass die Lävulose den grössten Anteil an dieser Verzögerung hatte, war nur eine pathologische Eigenschaft des benutzten Invertins.

Wir müssen nun darauf bedacht sein, dass möglicherweise die genannten nachteiligen Einflüsse die Strahlung so weit geschwächt haben, dass die Reversion, welche vielleicht kräftigere Aktivierung erfordert wie die Inversion, nicht mehr stattfinden kann, oder dass die strahlende α-Glukose verwandelt ist in strahlende β-Glukose und letztgenannte auch nur allein invertieren kann. Wenn nur aktive Glukose oder aktive Lävulose allein übrig geblieben ist, wird sehr wahrscheinlich die Reversionskraft bedeutend geschwächt oder ganz zerstört sein[2]).

Die erst erwähnte Ursache des Latentbleibens der Reversion — die sekundäre Umsetzung von α-Glukose zu β-Glukose — kann herabgesetzt werden, indem man die Reaktion schnell vor sich gehen lässt, also durch Anwendung von viel Enzym. Eine grössere Menge konzentriertern Extrakts obengenannter, zuletzt eine halbe Stunde bei 100° getrockneter Hefe, gab bei 30° in einer Lösung von 10 g Rohrzucker in 100 ccm folgende Zahlen:

---

[1]) Compt. rend. 1902. Nov. 24. 917.

[2]) Dass die oben zitierten Zahlen Browns so gut mit der einfachen Inversionsgleichung übereinstimmen, hat wahrscheinlich seine Ursache in der Bereitungsweise des hier benutzten Hefeextraktes. Seine andern Versuchsreihen in derselben Abhandlung weichen davon ab.

t (Minuten)	y	$k = \frac{1}{t}\left(\log\frac{1}{1-y} + 0{\cdot}393\,y\right)$
10	0·53	0·054
15	0·70	0·053
20	0·836	0·056
25	0·893	0·053
30	0·927	0·050
35	0·957	0·050
50	0·977	0·040

Dass tatsächlich die letzten Prozente sehr langsam invertiert werden, wurde nochmals bestätigt durch Wiederholung dieser Versuchsreihe, wobei die Umsetzung noch länger messend verfolgt wurde:

t	y	k
15	0·686	0·052
45	0·976	0·045
60	0·976	0·033
140	0·983	0·015
182	0·991	0·013
225	0·991	0·011
270	0·997	0·011

Die Verzögerung durch Reversion erscheint bei dieser Hefe, die eine halbe Stunde auf 100° erwärmt worden war, durch die erwähnten Ursachen erst bei den letzten Prozenten.

Deutlicher war später die umgekehrte Reaktion merkbar bei nur auf ca. 30° im Vakuum getrockneter gewöhnlicher Presshefe.

Mathematisch lassen sich die zu erwartenden Erscheinungen auf folgende Weise formulieren.

Denken wir uns eine reversionsfähige Lösung von Invertzucker in Wasser, also die Glukose in der α-Modifikation und Invertinteilchen, welche diesen Invertzucker aktivieren. Die Geschwindigkeit der Synthese wird alsdann proportional sein zuerst dem Produkt der Konzentrationen von Glukose und Lävulose, und weiter auch der Grösse der wirksamen Strahlungssphäre rings um jedes Enzymteilchen. Diese Grösse ist umgekehrt proportional der gesamten Konzentration des Invertzuckers und der der etwa vorhandenen andern gelösten Substanzen, jede mit eigenem Absorptionskoeffizienten. Die synthetische Wirkung von Invertin in einer Lösung, welche $(a - x)$ g invertierten Rohrzucker und x g Rohrzucker in 100 ccm enthält, ist also:

$$dx = mp\,\frac{\left(\frac{a-x}{2}\right)^2}{x + n(a-x)}\,dt.$$

Die vollständige Formel für die Inversionsgeschwindigkeit von Rohr-

zucker, falls die ursprünglichen Umsetzungsprodukte ungeändert blieben, wäre also:

$$-dx = m\left\{\frac{x}{x+n(a-x)} - {}^1/_4 p \frac{(a-x)^2}{x+n(a-x)}\right\} dt.$$

Die Gleichgewichte würden alsdann bestimmt werden durch die Gleichung:

$$x - {}^1/_4 p (a-x)^2 = 0.$$

Oder, wenn wir wieder substituieren $\frac{a-x}{a} = y$:

$$1 - y - {}^1/_4 p a y^2 = 0.$$

Wenn wir nun aber so viel Enzym der Lösung zugesetzt haben, dass der Gleichgewichtspunkt erreicht wird, ehe die birotierende Glukose sich bedeutend in stabile Glukose umgesetzt hat, wird zwar die Inversion nicht halt machen, aber die Kurve, welche ihre Funktion von der Zeit darstellt, wird doch eine kennzeichnende Eigentümlichkeit an dieser Stelle zeigen. Von diesem Punkte ab wird doch die Entstehung neuer α-Glukose durch Inversion bestimmt durch die Umsetzungsgeschwindigkeit der im ganzen anwesenden α-Glukose in β-Glukose. Diese Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der α-Glukose. Wird diese Konzentration immer auf gleicher Höhe gehalten durch neue Abscheidung von α-Glukose aus Rohrzucker, so wird die eben genannte Geschwindigkeit wie die Inversionsgeschwindigkeit konstant sein. Die graphische Darstellung der Inversion in ihrer Abhängigkeit von der Zeit wird also von diesem Punkte ab eine Gerade sein müssen, bis die Rohrzuckerkonzentration zu klein geworden ist, um die Inversion gleichen Schritt mit der Glukoseumsetzung halten zu lassen.

Die Fig. 3 und 4 geben die Resultate der Experimente in dieser Richtung.

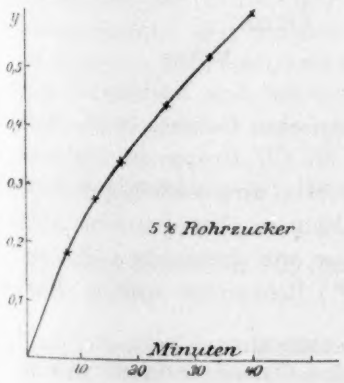


Fig. 3.

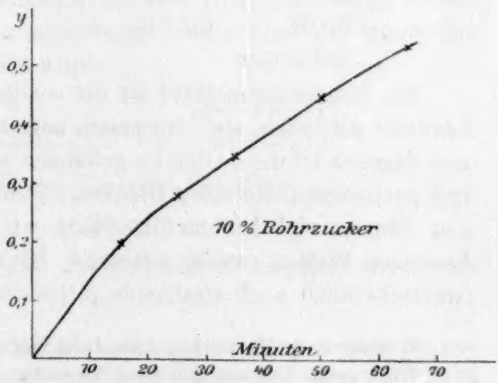


Fig. 4.

Für 5 % Rohrzucker wird die Linie gerade ungefähr bei $y = 0{\cdot}35$. Dieses substituiert in die Gleichung:

$$1 - y - {}^1/_4 p a^2 y = 0,$$

gibt $p = \frac{0{\cdot}65}{0{\cdot}153}$, das ist abgerundet $p = 4$.

In der 10 %igen Lösung muss dann das Gleichgewicht sich zeigen beim Wert von y, zu berechnen aus:

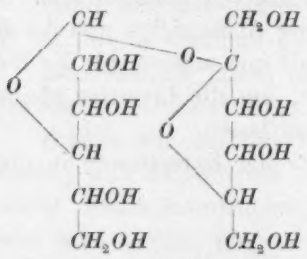
$$1 - y - 10\,y^2 = 0,$$

also bei: $y = 0{\cdot}27$.

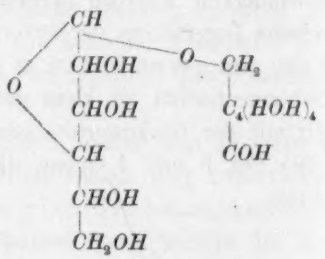
Deutlicher kommen die Gleichgewichtserscheinungen zum Vorschein bei der Inversion von Maltose durch Hefeextrakt.

Das Enzym im Hefeextrakt, welches Maltose in Glukose überführt, wird gewöhnlich Maltase genannt und dadurch also von Invertin unterschieden. Dieser Unterschied scheint mir nicht ohne weiteres haltbar zu sein. Ein Hefeextrakt, welcher Maltose invertiert, ist auch immer wirksam befunden gegenüber Rohrzucker; umgekehrt nicht[1]). Das ist auch im Einklang mit unserer Strahlungstheorie.

Maltose ist ebenso wie Rohrzucker ein α-Glukosid. Nach Emil Fischer sind die Konstitutionsformeln schematisch:



Rohrzucker



Maltose

Im Rohrzuckermolekül ist die α-Glukose mit dem Karbonyl-C der Lävulose gebunden, also mit einem asymmetrischen C-Atom. In der Maltose dagegen ist die α-Glukose gebunden an die CH_2-Gruppe des übrigens frei gebliebenen Moleküls Glukose. Rohrzucker wird auch bekanntlich von Säuren viel leichter invertiert wie Maltose. Nach unsern Auffassungen können sowohl strahlende Lävulose wie strahlende α-Glukose (wahrscheinlich auch strahlende β-Glukose[2])) Rohrzucker spalten. Mal-

[1]) Siehe u. a. Pottevin, Ann. Inst. Pasteur 1903, 31.

[2]) Es ergab sich aus speziellen Versuchen, dass Glukose, im voraus erwärmt (also in β-Modifikation), und Glukose, unmittelbar vor der Enzymzusetzung gelöst

tose dagegen wird nur von aktiver α-Glukose invertiert und, wie ihre Konstitution erwarten lässt, auch erst durch kräftigere Strahlung als für den Rohrzucker genügt. Ist Hefeextrakt also durch Temperaturerhöhung oder Präzipitation geschwächt, so kann die Fähigkeit, Maltose zu invertieren, verloren oder bedeutend abgeschwächt sein, während Rohrzucker doch noch ziemlich energisch hydrolysiert wird.

Die Bereitung eines Hefeextraktes, welcher kräftig invertierend auf Maltose einwirkte, erwies sich mir aber nicht viel schwerer, als wenn Rohrzuckerinversion das Ziel war. Die oben erwähnte getrocknete Hefe, welche in Rohrzuckerlösung gewachsen und sogar eine halbe Stunde auf 100° erhitzt worden war, gab etwa anderthalb Jahr nachher einen Extrakt, welcher Maltose ganz gut invertierte.

Es versteht sich, dass ich zum Studium der Maltoseinvertierung jedoch vorzugsweise eine nur bei niedrigerer Temperatur getrocknete Hefe benutzte. Immer wurde die Hefe zuvor mit Kieselgur gemischt. Dass bei der Extraktion der getrockneten zerriebenen Masse niemals Zymase in Lösung geht, wurde mehrmals durch Kontrollversuche konstatiert. In den Figg. 5—9 treten nun die Gleichgewichtserscheinungen hier deutlich hervor. Bliebe die α-Glukose in Lösung ungeändert, so könnte also in einer 10%igen Maltoselösung nur etwa 0·15 dieser Maltose durch Hefeextrakt invertiert werden. Dass Maltose im allgemeinen soviel langsamer gespalten wird wie Rohrzucker, hat dann auch teilweise seinen Grund hierin, dass das Gleichgewicht hier soviel eher erreicht wird. Die weitere Umsetzung wird dann bestimmt durch die Geschwindigkeit des Übergangs von α-Glukose in β-Glukose.

Die Stelle, wo die Reaktionskurven in Gerade übergehen, also die Gleichgewichtspunkte, entsprechen auch hier einer ähnlichen Gleichung wie bei Rohrzucker. Glukose ist aber jetzt das einzige Inversionsprodukt. Wir mussten also erwarten, dass hier die ungestörte Umsetzungsgeschwindigkeit sein würde:

$$-dx = m\left\{\frac{x}{x+n(a-x)} - q\,\frac{(a-x)^2}{x+n(a-x)}\right\}dt$$

und die Gleichung zur Berechnung der Gleichgewichte also:

$$1-y-qay^2=0.$$

Bei 10 g Maltose in 100 ccm gab das Experiment ungefähr $y = 0{\cdot}15$.

(also α-Glukose), beide gleich viel die Rohrzuckerinversion durch Hefeextrakt verzögern. Die β-Glukose lässt also ebensowohl die Glukosestrahlung (vielleicht in β-Glukosestrahlung verwandelt) durch wie die α-Glukose.

Das gibt $q = \frac{0{\cdot}85}{0{\cdot}225}$ oder rund $= 4$, also denselben Koeffizienten wie bei Rohrzucker[1]).

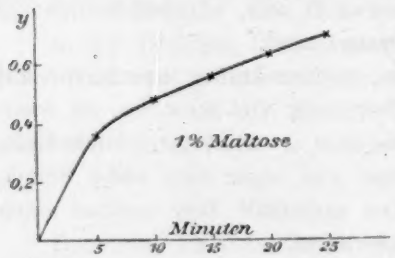


Fig. 5.

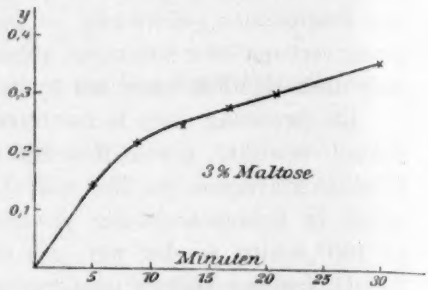


Fig. 6.

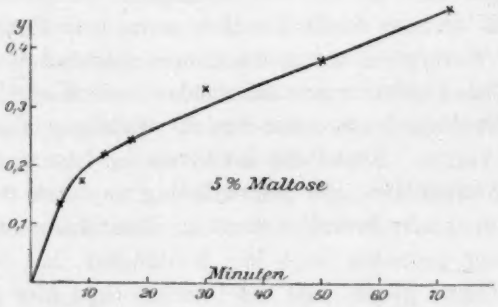


Fig. 7.

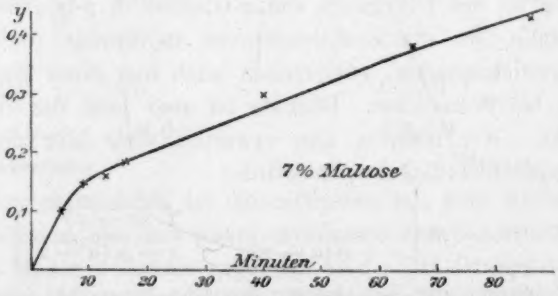


Fig. 8.

Substituieren wir $q = 4$ in obenstehender Gleichung also:

$$1 - y - 4ay^2 = 0,$$

so werden die hieraus berechneten Gleichgewichtspunkte:

[1]) Die Diffusionsgeschwindigkeiten, wovon die Geschwindigkeit des Zusammentreffens zweier Moleküle abhängt, können für Glukose und Lävulose auch nicht sehr verschieden sein.

a	y
10	0·146
7	0·172
5	0·20
3	0·25
1	0·39

Sie stehen, wie die Figg. 5—9 zeigen, also in Übereinstimmung mit dem Experiment.

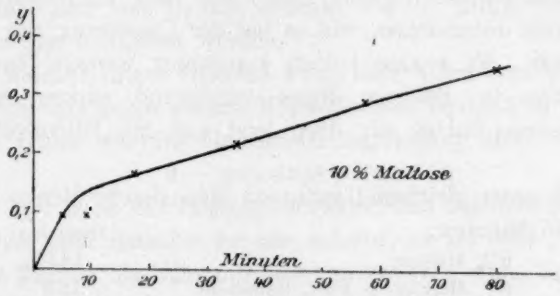


Fig. 9.

Die bekannten Untersuchungen Croft Hills[1]) über die Umkehrung der Maltosewirkung gaben Gleichgewichtspunkte erst bei viel weiter fortgeschrittener Umsetzung:

Konzentration Maltose	y
40	0·84
20	0·905
10	0·945
4	0·98
2	0·99

Diese Gleichgewichte wurden aber erst nach Tagen und Wochen erreicht, unsere oben mitgeteilten nach einigen Minuten. Später[2]) wurde von Hill selbst gezeigt, dass die resultierende Biose hier auch nicht Maltose, sondern ein Isomeres war, dem er den Namen Revertose gab.

In den Syntheseversuchen Hills war gewiss keine α-Glukose vorhanden. Durch die lange Dauer dieser Experimente war alle Glukose in die β-Modifikation übergegangen, ehe das Gleichgewicht erreicht war. Die von Hill gefundene Synthese war also eine Zusammenbringung zweier Moleküle β-Glukose zu einer neuen Biose, isomer mit Maltose. Die meisten natürlichen Glukoside scheinen Verbindungen von bi- oder semirotierenden Hexosen zu sein. So bekamen z. B. Emil Fischer

[1]) Journ. Chem. Soc. 1898, 634.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1903, 578. Emmerling (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 600) hatte Isomaltose als Reversionsprodukt gefunden.

und Frankland Armstrong bei ihren Versuchen, Laktose aus Glukose und Galaktose durch Vermittlung des Kefirenzyms darzustellen, nur eine Isolaktose.

Es ist das Fehlschlagen der Versuche, Rohrzucker aus Invertzucker zu bereiten, daher wohl so zu deuten, dass man nur β-Glukose, nicht α-Glukose mit Lävulose zusammen bringen kann.

Die verzögernde Wirkung einer zugesetzten andern Hexose lässt sich bei der Maltoseinversion durch die bald auftretende Reversion nicht so leicht untersuchen, wie es bei der Umsetzung von Rohrzucker der Fall war. Es konnte jedoch konstatiert werden, dass Lävulose und Galaktose in gleichem Masse verzögernd wirken, entsprechend unserer Theorie; haben wir doch jetzt nur mit Glukosestrahlung zu rechnen.

So gab unter gleichen Umständen eine gleiche Menge Hefeextrakt innerhalb 55 Minuten:

		Inversion:
6%	Maltose	18·9%
6	Maltose + 1·5% Galaktose	15·5
6	Maltose + 1·5 Lävulose	15·5

Eine andere Versuchsreihe gab weiter in 148 Minuten:

6%	Maltose	26·8%
6	Maltose + 1·5% Lävulose	24·8
6	Maltose + 1·5 Galaktose	25
6	Maltose + 1·5 Glukose	13·5

Dieser Wert für Glukose, noch durch andere Versuche bestätigt, fordert einige nähere Auseinandersetzungen. Diese 1·5 % Glukose waren unbedingt β-Glukose. Vor Mischung mit der Maltose war die Glukose für sich in Wasser gelöst und durch etwa zehn Minuten langes Verweilen des Kölbchens in siedendem Wasser mit Gewissheit in den stabilen Zustand übergeführt[1]). Die hier gefundene Grössenordnung der Verzögerung deutet an, dass hier keine Absorption der α-Glukosestrahlen (jedenfalls nicht allein) vorliegt, sondern dass β-Glukose auch an der Reversion teilnimmt[2]). Nun ist es allerdings möglich, dass die Glukose

[1]) Es ging aus speziellen Untersuchungen hervor, dass α-Glukose auch hier ebensoviel verzögerte wie β-Glukose.

[2]) Im allgemeinen kann ein zugesetzter Stoff auf dreierlei Weise eine Enzymwirkung verzögern.

1. Durch Absorbieren der Strahlung (allgemeinster Fall).

2. Durch Präzipitation oder sonstige Beschädigung des Enzyms (Verfasser fand z. B., dass Saligenin Emulsin koagulierte). Alle Stoffe basischer oder saurer Natur wirken auf diese Weise verzögernd.

3. Durch die umgekehrte Reaktion. Diese Verzögerung kann natürlich nur von den Spaltungsprodukten ausgeübt werden.

mit der noch freien Karbonylgruppe im Maltosemolekül sich in der β-Modifikation befindet, und wahrscheinlich sogar, dass die freie Glukosegruppe in Lösung in dieselbe stabile Konfiguration übergehen wird wie Glukose selbst. Durch Hills Untersuchungen erwies sich Hefeextrakt imstande, zwei Moleküle β-Glukose zusammen zu fügen; wahrscheinlich also ausser einem Molekül α-Glukose und einem Molekül β-Glukose auch zwei Moleküle α-Glukose. Jedenfalls darf die Glukose, welche bei der Enzyminversion von Maltose entsteht, bei der Aufstellung der Formel als homogen betrachtet werden.

Jedes Molekül dieser Glukose kann sich unter dem Einfluss der Enzymwirkung mit jedem andern Molekül dieser Glukose zu einer Biose vereinigen. Daher war die Gleichgewichtsgleichung hier:

$$1 - y - 4\alpha y^2 = 0.$$

Es sei hier noch die Tatsache erwähnt, dass das invertierende Enzym von Hefe stets dasselbe zu sein scheint, es sei denn, dass Rohrzucker oder Maltose als Nährstoff zugegen gewesen war. In einem gewöhnlichen Malzextrakt befinden sich bekanntlich neben einer grossen Menge Maltose einige Prozente Rohrzucker. Eine Reinkultur von Hefe, vom Verfasser in einer Lösung reiner Maltose (mit Zugabe der benötigten Salze und stickstoffhaltiger Nahrung) gezüchtet, gab ein Enzymextrakt, welches auch wieder von Glukose und Lävulose gleich viel und von Galaktose doppelt soviel in seiner Wirkung auf Rohrzucker verzögert wurde. Auch wenn der Hefe nur Glukose oder nur Lävulose als Kohlehydratnahrung geboten worden war, wurde die durch ihr Extrakt bewirkte Rohrzuckerinversion gleich viel von Glukose und Lävulose verzögert. Bei der Erzeugung des invertierenden Enzyms in Hefe hat also scheinbar ein teilweiser Übergang von Glukose und Lävulose ineinander statt. Nach unserer Hypothese soll doch dieses Enzym ein Eiweisskörper sein mit aktiver Glukose- und Lävulosegruppe. Es sei hier erinnert an die von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[1]) gefundene Tatsache, dass Glukose und Lävulose in alkalischer Lösung leicht ineinander übergehen.

Dass das Invertinmolekül (wenn wir überhaupt davon reden können) Kohlehydratgruppen enthält, ist sehr wahrscheinlich geworden durch die Untersuchungen von O'Sullivan und Thompson[2]). Diese Forscher haben sich bemüht, Invertin so sorgfältig als möglich zu reinigen, und fanden dabei, dass ein konstanter Bestandteil des resultierenden Proteïnkörpers, ihr sogenanntes η-Invertan, stets auf 1 Teil Eiweiss 18 Teile Kohlehydrat enthielt.

[1]) Rec. Trav. Chim. 1895, 201. [2]) Journ. Chem. Soc. 1890, 834.

Die Auffassung, dass jedes Enzym ein komplizierter Eiweisskörper ist, mit dem Stoff oder den Stoffen in strahlendem Zustand, welche durch seine spezifische Wirkung entstehen, hat sich an den einfachen Beispielen der Rohrzucker- und Maltosespaltung fruchtbar erwiesen zur systematischen Gruppierung der gefundenen und zur Auffindung neuer Tatsachen.

Während wahrscheinlich die weitere Entwicklung der Elektronentheorie über das Wesen dieser Enzymstrahlungen erst völlige Aufklärung wird bringen können, so wird doch jetzt bereits etwas näher darauf einzugehen sein. Nach der Elektronentheorie sind alle Atome Strahlungszentren durch die Bewegungen ihrer Elektronen. Dass ihre Strahlungen meistens so wenig merkbar sind, wird von Lodge[1]) u. a. durch folgendes erklärt: „Moreover the radiators are so close together that they are in all sorts of phases within the first quarter wave length, a length which embraces a multitude of them; wherefore a multitude is a worse radiator than one, because they interfere and produce but little external or distant effect; like the two prongs of a fork, or two neighbouring organ pipes, or the front and back of a vibrating wire."

Wenn durch die Bewegungen der Elektronen rings um die Atome ein jedes Molekül Strahlenbündel aussendet, werden, wenn das Molekül sich in Lösung befindet, auch durch die innere Beweglichkeit der Atomgruppen in den Molekülen, sowie durch die Beweglichkeit der Moleküle in der Lösung die Strahlungen an keiner Stelle eine konzentrierte Wirkung ausüben können. Je mehr asymmetrische *C*-Atome im Molekül, umso starrer aber das ganze Gebilde; umso mehr werden die an die *C*-Atome gebundenen Gruppen nur eine stabile Gleichgewichtslage zulassen. Bei den Enzymwirkungen haben wir meistens mit mehrern asymmetrischen *C*-Atomen zu tun. In unsern Fällen der Zuckerinversion sind sogar vier oder fünf asymmetrische *C*-Atome in dem Hexosemolekül vorhanden. Wird nun ein solches starres Gebilde wie ein Glukosemolekül noch durch Bindung an einen kolloiden Eiweisskörper an seinem Platze in der Lösung fixiert und also seine molekularen Bewegungen bedeutend gehindert oder aufgehoben, so werden die immer anwesenden Elektronenbewegungen jetzt eine nach aussen merkbare Wirkung ausüben können, also ein Strahlenbündel aussenden, in welchem das Bild der Glukosekonfiguration erhalten ist.

Das Verhalten eines Glukosemoleküls zu der Invertinwirkung liesse sich also vergleichen mit dem eines auf *A* abgestimmten Resonators zu

[1]) „On Elektrons": Journ. Electr. Engineers **32**, 45.

den Tönen A und C. Der Ton C wird absorbiert und vernichtet, der Ton A wird aufgenommen und bleibt erhalten.

Es gibt einige Wahrscheinlichkeit, dass viele andere katalytische Reaktionen, u. a. die hydrolytische Wirkung von Wasserstoffionen und die Wirkung der „anorganischen Fermente" Bredigs auch Strahlungen zu verdanken sind. Wasserstoffionen, unzweifelhaft Träger freier Elektronen, und elektrisch zerstäubte Platinkathoden werden wohl auch bei niedern Temperaturen Strahlungen aussenden durch die Bewegung der Elektronen ringsum oder innerhalb der materiellen Teilchen. Das bedeutende Zunehmen der Konstante $k = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-y}$ bei der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 durch kolloidale Platinlösung, welche mehrmals beobachtet worden ist, gibt wieder eine nähere Ähnlichkeit dieser Reaktion mit der enzymatischen Inversion des Rohrzuckers[1]). Verzögerung der Katalyse durch indifferente Stoffe ist unter anderm von Knoevenagel und Tomaczewski[2]) bei der Wirkung von fein verteiltem Palladium oder Platin auf Benzoin gefunden.

Wenn die merkwürdigen Experimente über physiologische n-Strahlungen von Charpentier[3]), Lambert, Meyer u. a. auch anderswo wiederholt werden können und so objektive Bestätigung erhalten, wird damit unsere Strahlungshypothese eine direkte experimentelle Stütze erhalten haben.

Experimentelles.

Die Bereitung der Enzymlösung ist bereits oben beschrieben. Das Mischen der Hefe mit Kieselgur hat sich durchaus als sehr nützlich erwiesen und wird wohl in vielen ähnlichen Fällen zu empfehlen sein.

Die mitgeteilten Zahlen sind alle durch Zuckerbestimmung nach der exakten Kjeldahlschen Methode[4]) erhalten. Die Hauptsache bei dieser Methode ist, gute Asbeströhrchen zu haben. Als allen Anforderungen entsprechend hat sich mir die in Fig. 10 abgebildete Form er-

[1]) Fenton hat die Zersetzung des H_2O_2 unter dem Einfluss von Radiumstrahlen untersucht und diese Katalyse auch in seiner Abweichung von der Formel für monomolekulare Reaktionen der durch kolloidales Platin ähnlich gefunden: Chem. Centralblatt 1904, I, 1471; nach Proc. Cambr. Phil. Soc. (5) **12**, 424—426.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2829.

[3]) Siehe besonders: Compt. rend. **138**, 772 (1904): „Actions électives de plusieurs parties du corps sur certains écrans phosphorescents."

[4]) „Recherches sur l'action des solutions cuivriques alcalines sur les sucres" par J. Kjeldahl; Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1895.

wiesen. Ein Röhrchen von etwa 10 cm Länge und 2 cm innerm Durchmesser endet in einer möglichst feinen Kapillare von etwa 5 cm Länge. Eine 1·5—2 cm hohe Schicht Asbest, ohne Glaswolle also, gibt dann sofort ein Filtrierröhrchen, das an der Wasserstrahlpumpe, innerhalb 5 Minuten, alles gebildetes Cu_2O abfiltrieren und auswaschen lässt, ohne dass eine Spur durchgeht. Nach dem Reinigen mit Salpetersäure zeigten diese Röhrchen auch immer nur geringe Gewichtsabnahmen (0·5—1 mg).

Fig. 10.

Die Einzelheiten der Versuche waren weiter sehr einfach. Zur Bestimmung der Verzögerung durch zugesetzte Galaktose, z. B. (siehe Seite 459) wurde zuerst abgewogen $\frac{1}{x}$ g Galaktose, wenn x der Gehalt des benutzten Präparates an trockner Galaktose war, zuvor genau bestimmt. Käuflicher reiner Rohrzucker wurde aus Alkohol umkristallisiert, nicht zu fein zerrieben und im Exsikkator aufbewahrt. Von diesem Rohrzucker wurden dann 4 g abgewogen und samt der Galaktose in ein 50 ccm Kölbchen gebracht und in ein wenig Wasser gelöst. Zuvor war 2 g Hefekieselgurpulver mit 50 ccm Wasser auf ein Faltenfilterchen gegossen. Nach etwa zwei Stunden war der Extrakt grösstenteils genügend klar filtriert[1]). In einem Wasserbad auf 30° gehalten, wurden nun das Kölbchen mit den gelösten Zuckern, dasjenige mit dem Hefeextrakt und ein Spritzfläschchen mit Wasser eingehängt. Wenn Temperaturgleichgewicht eingetreten war (nach etwa 15 Minuten) wurden mittels einer Pipette 5 ccm Extrakt in das Messkölbchen übergebracht und schnell mit dem auf gleiche Temperatur gebrachten Wasser zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt. Die andern Kölbchen, das mit Rohrzucker allein und die mit den andern Zuckermischungen, wurden auf gleiche Weise behandelt. Nach Verlauf von, in diesem Falle, 115 Minuten wurde mittels einer engstieligen, genau kalibrierten Pipette dem Reaktionskölbchen schnell 5 ccm entnommen und in ein 100 ccm Kölbchen übergebracht, in welches zuvor etwa 3 ccm Normalnatronlauge gegeben war. Die Enzymwirkung wurde dadurch augenblicklich eingestellt. Mit Wasser wurde darauf verdünnt und zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden dann 25 ccm mit 30 ccm Fehlingscher Lösung nach Kjeldahl auf 100 ccm gebracht, Wasserstoff durchgeleitet, 20 Minuten erhitzt und das zuletzt erhaltene reduzierte Kupfer gewogen. Es wurden in diesem Beispiele gefunden 122·7 mg. Aus den Kjeldahl-

[1]) Das Kupferreduktionsvermögen des Extraktes war immer gering und wurde nötigenfalls in Rechnung gebracht.

schen Tabellen ergibt sich, dass 122·7 mg *Cu* entsprechen 64·2 mg Galaktose oder 61·2 mg Invertzucker. In unsern 25 ccm Lösung waren 25 mg Galaktose. Die entstandene Menge Invertzucker x wird dann nach den von Kjeldahl in derselben Abhandlung gegebenen Regeln berechnet aus:

$$\frac{x}{61{\cdot}2} + \frac{25}{64{\cdot}2} = 1.$$

Das gibt $x = 37{\cdot}3$; also $\frac{342}{360}\,37{\cdot}3 = 35{\cdot}5$ mg Rohrzucker. In den analysierten 25 ccm waren 100 mg Rohrzucker; es waren also 35·5 % invertiert.

Für Mannose hat Kjeldahl keine Tabelle gegeben. Die von mir benutzte Mannose (kristallisiert) von Schuchardt erwies sich wasserfrei.

60 mg Mannose lieferten 120·5 mg *Cu*,
80 „ „ „ 154·7 „ „

Daraus ergibt sich das Reduktionsvermögen der Mannose nach Kjeldahls Verfahren zwischen dem von Glukose und dem von Galaktose.

Das Kölbchen mit Mannosezusatz in derselben Versuchsreihe auf ganz dieselbe Weise behandelt, gab aus 25 ccm von den 100 ccm (entsprechend 5 ccm ursprünglicher Lösung) 126 mg *Cu*.

Durch die Interpolation:

$$\frac{126 - 120{\cdot}5}{154{\cdot}7 - 120{\cdot}5}\,20 = 3{\cdot}2$$

wurden berechnet 63·2 mg Mannose für 126 mg *Cu*.

Um kleine Mengen Invertzucker nach der Kjeldahlschen Methode neben grössern Mengen Rohrzucker zu bestimmen, musste eine Korrektion angebracht werden. Es wurden dafür einige Bestimmungen gemacht unter Benutzung von 30 ccm Fehlingscher Lösung und so folgende Tabelle erhalten.

100 mg	Lävulose	+ 220 mg	Rohrzucker	gaben	5	mg	*Cu*	extra
100 „	Invertzucker	+ 420 „	„	„	5	„	„	„
38 „	„	+ 215 „	„	„	10	„	„	„
76 „	„	+ 115 „	„	„	3·2	„	„	„
20 „	„	+ 105 „	„	„	5	„	„	„
40 „	„	+ 85 „	„	„	2·8	„	„	„

Diese Daten erlaubten, durch Interpolation die in dieser Arbeit nötigen Korrektionen mit genügender Genauigkeit anzubringen.

Um Missverständnissen meiner Arbeit vorzubeugen, sei hier noch ausdrücklich betont, dass nach obenstehenden Ausführungen es keine

einfache, allgemeine Gleichung für Enzymwirkungen geben kann. Die Enzymwirkungen sind nicht nur Gleichgewichtsreaktionen, sondern manchmal noch solche, welche gestört werden durch sekundäre Umsetzung der Spaltungsprodukte. Dies ist der Fall bei allen enzymatischen Prozessen, wobei bi- oder semirotierende Kohlehydrate entstehen. Nur wenn die umgekehrte Reaktion so gering ist, dass sie vernachlässigt werden kann, wird die einfache Gleichung:

$$l\left(\frac{1}{1-y}\right)+\frac{1-n}{n_1}y=\frac{m}{na}t$$

anwendbar sein. Der Koeffizient kann aber für jede Enzymwirkung verschieden sein. Bei Invertin aus gewöhnlicher Hefe war der Wert ungefähr $^1/_2$. Er kann aber in einem andern Falle 1 sein, wodurch die Formel gleich der für gewöhnliche monomolekulare Reaktionen wird. In kurzem werde ich Untersuchungen mitteilen können über eine Enzymwirkung, wobei n grösser als 1 ist (und auch nach der Strahlungshypothese sein soll), wo also $\frac{1-n}{n}y$ negativ wird, und die Reaktion auch bereits im Anfang langsamer verläuft als eine monomolekulare Reaktion.

Laboratorium Ned. Gist- en Spiritus-Fabriek,
Delft (Holland).

Quecksilbersulfat und die Normalelemente.

Von

G. A. Hulett.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Veränderungen der E. K. von Normalelementen sind auf das als Depolarisator angewendete Quecksilberoxydulsulfat zurückgeführt worden. Gleich nach dem Herstellen wird die E. K. gewöhnlich zu hoch ausfallen, sie vermindert sich aber mit der Zeit und erreicht einen konstanten Wert, wie Rayleigh[1]) und Kahle[2]) gezeigt haben. Vor allem haben W. Jaeger und St. Lindeck[3]) die Aufmerksamkeit auf eben diesen Punkt gelenkt; aus ihren Untersuchungen geht nun weiter hervor, dass die E. K. sich bis zu 0·0002 Volt verändern kann, wenn man das als Depolarisator benutzte Quecksilberoxydulsulfat auf verschiedene Art und Weise herstellt.

Wegen seiner geringen Löslichkeit schlägt man fast immer das Quecksilberoxydulsulfat aus der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit irgend einem löslichen Sulfat nieder. Das auf diese Weise erhaltene Hg_2SO_4 sieht schön weiss, kristallinisch aus, hat aber, wie die meisten Quecksilbersalze, die Tendenz, sich hydrolytisch zu spalten, wenn die Säure ausgewaschen wird. Es ist nun wohl bekannt, dass der Hg_2SO_4-Niederschlag nach genügend langem Auswaschen mit Wasser eine gelbe Farbe annimmt. Gouy[4]) hat das vollständig hydrolysierte Produkt analysiert, und er schreibt diesem die Zusammensetzung $Hg_2O.Hg_2SO_4.H_2O$ zu. Wir wissen ja auch, dass Hg_2SO_4 sich im Sonnenlicht schwärzt. Die chemische Literatur gibt aber nur wenig sichere Auskunft über Quecksilberoxydulsulfat, und besonders in bezug auf seine Verhältnisse zu den Normalelementen.

Von den Professoren Carhart und Patterson, die den absoluten Wert der E. K. vom Westonelement zu bestimmen versucht haben, bin ich angeregt worden, die Herstellung der erforderlichen Materialien,

[1]) Phil. Trans. **175**, 412 (1884); **176**, 781 (1885),

[2]) Wied. Ann. **51**, 225 (1894).

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **21**, 33 (1901).

[4]) Compt. rend. **130**, 1399 (1900).

sowie den Bau von Normalelementen einer Prüfung zu unterziehen, und ich habe sofort die Untersuchung des Quecksilberoxydulsulfats aufgenommen.

Zunächst habe ich verschiedene Präparate von Quecksilberoxydulsulfat auf ihr Verhalten als Depolarisator geprüft. Bei diesen Versuchen wurde in jeden Schenkel einer grossen H-förmigen elektrolytischen Zelle reines Quecksilber, darauf Schwefelsäure ($v = 20$ Liter) bis über die Verbindungsröhre, und in Berührung mit dem Quecksilber auf beiden Seiten das zu prüfende Quecksilberoxydulsulfat gebracht. Falls das Hg_2SO_4 auf beiden Seiten aus demselben Präparate stammt, gibt die Zelle gar keine E. K. zu erkennen. Wenn aber zu dem einen Schenkel etwas Hg_2SO_4 von einem Präparat, zu dem andern welches von einer zweiten Herstellung zugesetzt wurde, so habe ich in den meisten Fällen eine E. K. beobachten können. Ein Präparat, welches später beschrieben wird, wurde als Normale gewählt, und alle andern zu messenden Präparate wurden in der Zelle mit diesem verglichen. Um die hydrolytische Spaltung des Hg_2SO_4 zu vermeiden, wurde in jedem Falle Schwefelsäure als Elektrolyt angewendet. Die E. K. wurde mit einem Potentiometer gemessen, welches bis auf 0·000005 Volt empfindlich war, indem die Versuchszelle und ein Kadmiumelement bei 25° hintereinander geschaltet wurden.

Verschiedene Präparate, die in der Praxis als geeignet für Normalelemente eingeführt werden, ergaben bedeutende Unterschiede der E. K., wenn sie auf diese Weise geprüft wurden, manchmal bis auf 0·001 Volt. Auch die Präparate, die ich auf verschiedene Art und Weise hergestellt habe, stimmten untereinander nicht gut überein. So z. B. ergab das aus $HgNO_3$ mittels H_2SO_4 erhaltene Präparat + 0·000145 Volt, während ein aus $HgNO_3$ mittels $CdSO_4$ erhaltenes + 0·000205 Volt gegen das Normalpräparat ergab. Diese Unterschiede scheinen nicht von Verunreinigungen herzurühren, weil diese Präparate vor jedem Versuch alle gut ausgewaschen und mit H_2SO_4 ($v = 20$ Liter) digeriert waren.

Um möglichst reines Hg_2SO_4 zu bekommen, habe ich die folgende elektrolytische Methode erdacht, und da dieses Produkt zum Gebrauch als Depolarisator in den Normalelementen sehr geeignet ist, erscheint es angemessen, die Methode ausführlich zu beschreiben.

Zunächst schien es wünschenswert, nur Quecksilber und Schwefelsäure bei der Herstellung von Quecksilberoxydulsulfat zu benutzen. Nun geht die chemische Wirkung zwischen diesen Stoffen nur genügend schnell vor sich, wenn konzentrierte Schwefelsäure bei hoher Tem-

peratur angewendet wird. Es ist aber sehr schwierig, unter diesen Umständen die Schwefelsäure vollständig aus dem Quecksilberoxydulsulfat zu entfernen, und die E. K. von Normalelementen wird durch Säure beeinflusst. Hierüber berichtet Sauer[1]), der findet, dass Quecksilberoxydulsulfat, welches aus konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber hergestellt wird, eine um 0·0005 Volt höhere E. K. als andere Präparate in Bezugselektroden erkennen lässt.

Da ich Quecksilber und verdünnte Schwefelsäure anwenden wollte, so bin ich auf die Idee gekommen, das Quecksilberoxydulsulfat auf elektrolytischem Wege mittels der Anordnung, $-Hg$-Anode—verdünnte H_2SO_4—Pt-Kathode, herzustellen.

Nun haben Ostwald[2]), Nernst[3]) und Goodwin[4]) gezeigt, dass Quecksilber als Quecksilberoxydulion ($Hg^{\cdot}$) in Lösung geht. In unserm Falle wird Wasserstoff an der Kathode frei, und nur wenn der Elektrolyt Quecksilberoxydulionen enthält, wird etwas Quecksilber an der Kathode ausgeschieden. Es scheidet sich immer überwiegend Wasserstoff an der Kathode aus. Der Elektrolyt wird bald mit Quecksilberoxydulsulfat übersättigt, und dann setzt sich das Hg_2SO_4 auf der Oberfläche des Quecksilbers nieder. Um die Hg-Oberfläche vom niedergeschlagenen Quecksilberoxydulsulfat zu befreien, muss man beständig umrühren.

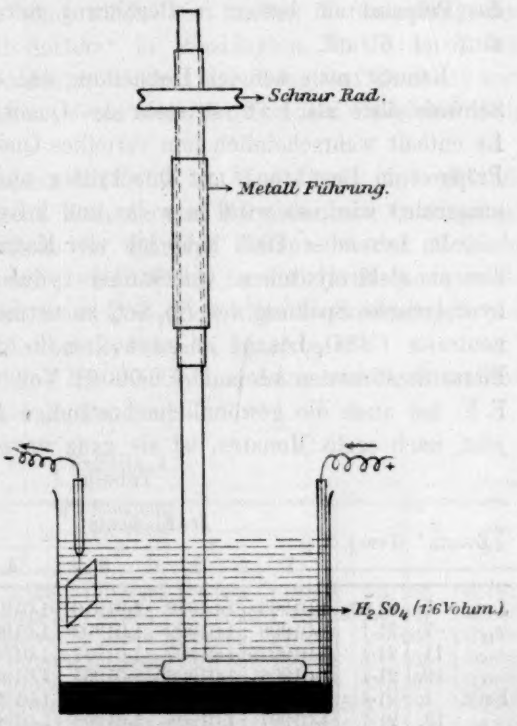


Fig. 1.

Auf den Boden eines starken Glasgefässes bringt man reines Quecksilber, etwa 2 cm hoch, dessen Oberfläche 100 bis 150 qcm betragen

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 172 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **15**, 500 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **34**, 129 (1900).
[4]) Diese Zeitschr. **13**, 577 (1894).

darf. Darauf wird wenigstens ein Liter verdünnte Schwefelsäure (1 : 6 Volumen) gegossen. Von der Anode geht ein mit Glas umhüllter *Pt*-Draht zur Stromquelle. Die Kathode besteht aus Platin. Über der *Hg*-Oberfläche dreht sich ein mittels Motors getriebener Rührer um, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Man tut am besten, den Rührer mit Metallführungen zu versehen, da Glasführungen sich leicht abreiben. Er wird nun in schnelle Umdrehung nahe an der Anodenoberfläche versetzt. Unter diesen Umständen bekommt man mit einer Stromdichte von 0·5 Ampère etwa 5 g Hg_2SO_4 in der Stunde.

Man tut gut, den Motor noch eine Zeitlang im Gang zu lassen, nachdem der Strom ausgeschaltet worden ist, damit das Quecksilberoxydulsulfat grosskörnig und schön kristallinisch wird. Dann hebt man das Präparat am besten in Berührung mit Quecksilber und Schwefelsäure (1 : 6) auf.

Benutzt man bei der Herstellung auf diese Weise konzentriertere Schwefelsäure als 1 : 6, so sieht das Quecksilberoxydulsulfat grau aus. Es enthält wahrscheinlich fein verteiltes Quecksilber. Wenn aber dieses Präparat in Berührung mit Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure umgerührt wird, so wird es weiss und kristallinisch.

Im Dezember 1903 habe ich vier Kadmiumelemente, $D_1 - D_4$, mit diesem elektrolytischen Quecksilberoxydulsulfat hergestellt. Um die hydrolytische Spaltung des Hg_2SO_4 zu vermeiden, war das Präparat mit neutraler $CdSO_4$-Lösung ausgewaschen worden. Die E. K. dieser vier Elemente stimmten bis auf $\pm$ 0·00001 Volt untereinander überein. Die E. K. hat auch die gewöhnliche beständige Abnahme nicht erlitten und jetzt, nach sechs Monaten, ist sie ganz unverändert geblieben.

Tabelle 1.

Datum	Temp.	*D*-Elemente				Datum	Temp.	
		1	2	3	4			1
Jan. 5.	21·0°	1·01909	1·01910	1·01910	1·01910	Febr. 15.	21·1°	1·01907
„ 7.	21·1	1·01908	1·01909	1·01909	1·01909	„ 17.	21·1	1·01907
„ 11.	21·1	1·019075	1·01907	1·01907	1·01908	„ 22.	21·2	1·019075
„ 19.	21·1	1·01906	1·019065	1·01907	1·01907*	„ 25.	21·1	1·01908
Febr. 1.	21·1	1·019065	1·019065	1·01907	1·019075	März 1.	21·1	1·01908
„ 13.	21·1	1·01907	1·01908	1·01908	1·019085	„ 12.	21·0	1·019075
„ 18.	21·1	1·01907	1·01907	1·01908	1·01908*	„ 21.	21·3	1·01907
„ 25.	21·2	1·01907	1·01908*	1·019085	1·01909	„ 28.	21·0	1·019075
März 5.	21·2	1·01907	1·01907	1·019075	1·01908	April 2.	21·2	1·01907
„ 15.	21·1	1·01907	1·01907*	1·01907	1·019075	„ 9.	21·0	1·01908
						„ 28.	21·1	1·01907
						Mai 13.	21·1	1·01908
						„ 24.	21·05	1·01908
						Juni 3.	21·1	1·01907
						„ 13.	21·1	1·01907

Ausserdem habe ich im Februar 1904 noch zehn Elemente, F_1—F_{10}, auf ähnliche Weise konstruiert, die auch alle ganz dieselbe E. K. und ganz dasselbe Verhalten wie die vier oben beschriebenen zeigen.

Diese beiden Serien von Normalelementen und noch eine ältere Serie, welche nach gewöhnlichen Angaben von den Proff. Carhart und Patterson zusammengestellt waren, sind in einem mit Thermoregulator kontrollierten Petroleumbad bei 21·1° aufbewahrt worden, zwecks Vergleich der E. K.

Die mit elektrolytischem Hg_2SO_4 hergestellten Elemente, D_1—D_4 F_1—F_{10}, zeigen alle eine um 0·00028 Volt niedrigere E. K. als die eben besprochenen vier ältern Elemente. Die E. K. beträgt also bei jenen 1·01908 Int. Volt, bei diesen 1·01936 Int. Volt bei 21·1°.

Die obigen Resultate sind schon der fünften Versammlung der „American electrochemical Society“ in Washington, D. C., am 8. bis 9. April 1904 vorgelegt worden in einer Abhandlung von Carhart und Hulett, betitelt: „Preparation of materials for Standard Cells and their Construction“.

In derselben Versammlung hat Dr. F. A. Wolff auch eine Abhandlung über eine elektrolytische Methode zum Herstellen von Quecksilberoxydulsulfat vorgelegt, welche im Prinzipe ähnlich ist der Methode, die ich eben beschrieben habe. Dr. Wolff ist auf die Methode unabhängig gelangt, hat aber zu jener Zeit noch nicht Normalelemente mit dem elektrolytischen Quecksilberoxydulsulfat konstruiert.

In der Zwischenzeit habe ich die Untersuchung weitergeführt und jetzt noch folgendes darüber mitzuteilen.

Tabelle 1.

F-Elemente								
2	3	4	5	6	7	8	9	10
1·01907	1·01907	1·01908	1·01908	1·019065	1·01907	1·01908	1·01905	1·01907
1·01907	1·01907	1·01907*	1·01907	1·01906	1·019075	1·019075	1·01907	1·019065
1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908*	1·01908
1·01908	1·01908	1·01908	1·019085	1·019085	1·01908	1·01908	1·01909	1·01908
1·01908	1·01908	1·01908*	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908*	1·01908
1·01908	1·01908	1·01908*	1·01908	1·01908	1·01908	1·019075	1·01908	1·01908
1·01907*	1·01908	1·019075	1·01907*	1·01907*	1·01907*	1·01907*	1·01908	1·01908
1·01908	1·01908	1·019085	1·01908	1·019075	1·019075	1·01908	1·01908	—
1·01907*	1·01908	1·01908	1·01908	1·019075	1·01908	1·01908	1·01908	—
1·01908	1·019085	1·01908	1·01909	1·01908	1·01908*	1·01908	1·01908*	—
1·019075	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	—
1·019085	1·01908	1·01909	1·01909	1·019085	1·01909	1·01909	1·019085	—
1·01908	1·01908	1·01908	1·01908	1·01909	1·01908	1·01908*	1·019085	—
1·01908	1·01908	1·01908	1·01908*	1·01909	1·01910	1·01909	1·01909	—
1·01908	1·01908	1·01908	1·019085	1·01908	1·019085	1·01908	1·01908*	—

In dem positiven Schenkel des Kadmiumelementes bestehen die festen Phasen Hg_2SO_4, $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$, Hg und eine flüssige Phase, die in bezug auf alle drei festen Phasen gesättigt ist. Da metallisches Quecksilber in Berührung mit der an Quecksilberoxydulsulfat gesättigten Lösung steht, so müssen wir erwarten, dass die Lösung auch in gewissem Betrage Merkuriionen ($Hg^{\cdot\cdot}$) enthält. Es wird also ein Gleichgewicht zwischen Merkuro-, Merkuriionen und Quecksilber bestehen.

Es ist ja allgemein anerkannt, dass in Fällen, in welchen ein Metall in mehrern Oxydationsstufen existenzfähig ist, ein Gleichgewicht zwischen sämtlichen Oxydationsstufen sich ziemlich rasch herstellt, falls das Metall im festen Zustande zugegen ist. Man vergleiche hierüber die wichtigen Arbeiten von Luther[1]), Luther und Wilson[2]) und Abel[3]).

Im Kadmiumelement erwarten wir also ein Gleichgewicht zwischen den in der Lösung bestehenden Merkuro- und Merkuriionen mit dem metallischen Quecksilber und dem Quecksilberoxydulsulfat. Daher dürfen wir den Schluss ziehen, dass es einerlei ist, ob wir das Element mit Merkurisulfat oder Merkurosulfat bauen, falls nur das System den Gleichgewichtszustand erreicht. In der Zelle wird aber das Erreichen des Gleichgewichts verlangsamt, und es würde sehr lange Zeit dauern, bis eine Zelle, die mit Quecksilberoxydsulfat versehen ist, den Endzustand erreicht.

Zunächst habe ich einen Versuch angestellt, um diesen Gedankengang einer Prüfung zu unterziehen. Das chemisch reine von Merck bezogene Quecksilberoxydsulfat wurde aus schwefelsaurer Lösung ($v = 1$ Liter) umkristallisiert, und das so erhaltene Produkt wurde zwölf Stunden in Berührung mit Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure umgerührt. Das Merkurisulfat war in Merkurosulfat übergegangen, und das pulverige Produkt sah zuerst grau aus wegen des beigemengten, feinverteilten Quecksilbers. Nach längerm Umdrehen wurde es aber weiss und kristallinisch. Ein mit diesem Merkurosulfat konstruiertes Element ergab die E. K. 1·001911 Volt bei 21·1°, also einen nur um 0·00003 Volt höhern Wert als die vorher erwähnten Elemente D_1—D_4. Aus diesem Versuch braucht man nun nicht zu schliessen, dass in den Normalelementen Merkuriionen vorhanden sind. Es ist aber aus dem Versuch klar, dass dasselbe Gleichgewicht erreicht wird, einerlei ob das Element mit Merkuri- oder mit Merkurosulfat beschickt wird, wenn hinreichend lange gewartet wird. Es liegt nun der Gedanke nahe, dass diese Änderungen

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 662 (1899); **36,** 385 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **34,** 488 (1900).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26,** 361 (1901).

eine der Ursachen für die Veränderlichkeit der E. K. bei den frisch konstruierten Normalelementen sind.

Um weiter zu prüfen, ob Merkuri- und Merkuroionen in der Lösung zugegen sind, habe ich die flüssige Phase im System $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$, Hg_2SO_4, Hg untersucht. Diese drei Stoffe wurden mit einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat in ein Glasrohr eingeschmolzen, welches eine Länge von 25 cm und einen Durchmesser von 5 cm hatte. Das Rohr wurde dann in einen Thermostaten bei $25 + 0{\cdot}05^0$ in horizontaler Lage aufgehängt und zehn Tage um die Längsachse rotiert. Nachher wurde es aufrecht gestellt und die ganz klare Lösung abgehebert. Zwei Proben von je 100 ccm ergaben bei der Analyse 0·1284, resp. 0·1281 g $HgCl$. Es bestehen also in einem Liter Lösung 0·00544 Mole Merkuroionen, d. h. 1·090 g einwertiges Quecksilber, welches mehr als fünfmal die Löslichkeit von Hg_2SO_4 in verdünnter Schwefelsäure ausmacht.

Das Filtrat im obigen Falle enthielt analytisch leicht erkennbare Mengen zweiwertigen Quecksilbers. Nun sind nach Luther[1]) und besonders nach Abel[2]) Lösungen von Merkurisalzen in Abwesenheit von metallischem Quecksilber beständig, und Merkuroionen sind nicht zu erkennen. Wenn daher Merkuro- neben Merkurisalzen in der Lösung in Abwesenheit von metallischem Quecksilber zugegen sind, so können wir die Merkuroionen aus der Lösung entfernen, ohne dabei die Konzentration der Merkuriionen im geringsten zu ändern. Wir dürfen deshalb schliessen, dass das Filtrat im obigen Falle sämtliche Merkuriionen, die von vornherein zugegen waren, enthielt, und nur so viel Merkuroionen als dem Löslichkeitsprodukt des Merkurochlorids entspricht. Von Ley und Heimbuchen[3]) ist nun neulich gezeigt worden, dass die diesem Löslichkeitsprodukt entsprechende Menge von Quecksilberoxydulionen sehr klein ist, nur etwa 0·2 mg Quecksilber pro Liter.

Nach der Entfernung von Merkuroionen enthält also die Lösung fast ausschliesslich Merkuriionen, und falls man nun diese Lösung wieder mit metallischem Quecksilber in Berührung bringt, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Merkuroionen, Quecksilber und Merkurionen ein. Es besteht aber immer noch ein kleiner Überschuss von Chlorionen, und sobald neue Merkuroionen sich bilden, werden sie als $[HgCl]$ aus der Lösung entfernt. Da nun die Löslichkeit von Merkurochlorid sehr gering ist, und weil die Lösung schon an Merkurochlorid

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 662 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 362 (1901).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 301 (1904).

gesättigt war, so werden sich sämtliche Merkuriionen als Merkurochlorid ausscheiden nach dem Schema $Hg^{\cdot\cdot} + [Hg] \rightleftarrows 2\,Hg^{\cdot}$. Es entsteht dabei zweimal so viel Quecksilber, als Merkuriionen in der Lösung vorhanden waren. Sobald man das obige Filtrat, von welchem die Merkuroionen als Merkurochlorid entfernt waren, wieder in Berührung mit Quecksilber bringt, bildet sich auf dessen Oberfläche eine Schicht Merkurochlorid. Nach zwölfstündigem Umdrehen hatte sich eine merkliche Menge $HgCl$ auf der Oberfläche des Quecksilbers angesammelt. Auf diese Weise kann man die Anwesenheit von Merkuriionen im Normalelement leicht konstatieren. Die quantitative Bestimmung dieser relativ sehr kleinen Menge von Merkurochlorid, welches dem Quecksilber und der $CdSO_4$-Lösung beigemengt ist, ist nicht einfach. Das Quecksilber lässt sich mittels einer Pipette fast vollständig vom Merkurochlorid entfernen, und das Kadmiumsulfat kann man leicht wegwaschen. Alsdann wird zu dem zurückgebliebenen Gemenge von Hg und $HgCl$ Chlorammoniumlösung zugesetzt. Quecksilberchlorür löst sich in Chlorammonium leicht und wird dabei in Quecksilber und Merkurichlorid zersetzt. (Bei Abwesenheit von Sauerstoff und Luft wird Quecksilber von löslichen Chloriden nicht angegriffen[1].)

Das von Chlorammonium gelöste Merkurochlorid wurde als Quecksilbersulfid gewogen. Es ergaben sich bei einer Analyse 3·1 mg HgS, also 13·5 mg Hg im Liter. Bei einem zweiten Versuch wurde das Gemenge von $Hg.HgCl$ gut ausgewaschen und mit Salpetersäure versetzt. Es löste sich das Quecksilber, während Quecksilberchlorür unverändert blieb. Bei diesem Verfahren wurden 9·5 mg $HgCl$ erhalten, also 40·2 mg Hg im Liter.

Das bei der obigen Bestimmung des zweiwertigen Quecksilbers erhaltene $CdSO_4$-Filtrat wurde nun wieder mit Quecksilber geschüttelt. Bei diesem Versuch ist die Hg-Oberfläche schön blank geblieben, was anzeigt, dass Quecksilber sich in der $CdSO_4$-Lösung nicht auflöste, und daher wurde die obige Bestimmung dadurch nicht beeinflusst. Nun sind die bei der Analyse gefundenen Mengen $HgCl$ klein, und das Verfahren lässt sich nicht leicht ausführen. Es geht aber aus den Versuchen hervor, dass 1 Liter $CdSO_4$-Lösung, die mit $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O.Hg_2SO_4.Hg$ im Gleichgewicht ist, etwa 25 mg zweiwertiges Quecksilber und 1·090 g einwertiges enthält. Das Verhältnis von Merkuro- zu Merkuriionen, $\frac{Hg^{\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}} = 40$, ist nun viel kleiner, als Abel im oben zitierten Falle im System $HgNO_3.Hg.Hg(NO_3)_2$, $\frac{Hg^{\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}} = 240$, gefunden hat.

[1] Gewecke, Diese Zeitschr. **45**, 690 (1903).

Das Merkurosulfat, welches die feste Phase darstellt und zehn Tage in Berührung mit $Hg.CdSO_4.^8/_3.H_2O$ rotiert wurde, wurde zunächst aus dem System entfernt und mit $CdSO_4$-Lösung ausgewaschen. Drei Normalelemente, die mit diesem Präparat beschickt wurden, stimmten untereinander gut überein, ergaben aber bei 21·1° den erstaunlich grossen Wert der E. K. von 1·02040 Volt. Die E. K. ist lange Zeit so hoch geblieben, und jetzt nach zwei Monaten ist sie bis zum Wert 1·01960 Volt gesunken, welcher praktisch konstant ist.

Dieser Versuch deutet nun an, dass das Merkurosulfat von $CdSO_4$-Lösung auf irgend welche Weise verändert wird, und dieser Umstand sieht wohl ungünstig für das Kadmiumelement aus. Möglicherweise bewirkt die $CdSO_4$-Lösung eine hydrolytische Spaltung des Merkurosulfats.

Danach schien es angemessen, zunächst die Hydrolyse des Merkurosulfats ausführlicher zu verfolgen. Bei der Untersuchung der Hydrolyse ist es für unsern Zweck besonders wichtig, dass Quecksilber immer im grossen Überschuss vorhanden ist. Merkurosulfat wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und soviel Flüssigkeit wie möglich mit der Saugpumpe abgesaugt. Dieses Präparat wurde aldann mit einem Überschuss von Quecksilber in ein Glasrohr, 30 × 6 cm, gebracht, darauf 500 ccm Wasser eingegossen und dann das System zugeschmolzen und mehrere Tage bei 25° rotiert. Das Wasser wurde nun entfernt und wieder frisches Leitfähigkeitswasser zugesetzt und weiter rotiert. Es wurde auf diese Weise etwa 40 mal verfahren, und das feste Salz hat dabei nur eine gräuliche Nuance angenommen. Das Merkurosulfat wird also nicht gelb, wenn Quecksilber im Überschuss vorhanden ist. Daher hat wahrscheinlich die gewöhnlich beobachtete gelbe Farbe sehr wenig mit der Hydrolyse der Merkurosalze zu tun.

Bei dem obigen Versuch wurde die Lösung aller zwölf Stunden entfernt und danach frisches Leitfähigkeitswasser in das Rohr gebracht und wieder rotiert. Aus Leitfähigkeitsmessungen wurde nun gefunden, dass die nacheinander herausgenommenen Proben der Lösung dieselbe Leitfähigkeit, $\lambda_{25} = 0{\cdot}000975\ cm^{-1}\ Ohm^{-1}$, hatten, und die Analyse hat keine Veränderungen der Quecksilberoxydionen-, sowie SO_4-Ionenkonzentrationen zu erkennen ergeben. Es wurden 0·00235 Mole Merkuriionen im Liter, also 0·470 g Hg gefunden, und 0·00225 Mole SO_4-Ionen für das Liter. Das mit Schwefelwasserstoff geprüfte Filtrat hatte eine braune Farbe und enthielt 0·008 g Quecksilber im Liter, wie auf kolorimetischem Wege ermittelt wurde.

Dieser zuletzt erwähnte Versuch ist nun weiter fortgesetzt worden.

Die 43. Probe hatte dieselben Eigenschaften wie alle vorangehenden Proben gezeigt, aber die 44. Probe hatte eine viel kleinere Leitfähigkeit, $\lambda_{25} = 253 \times 10^{-6} cm^{-1} Ohm^{-1}$, und die 45., sowie alle nachfolgenden Proben, hatten nur die Leitfähigkeit etwa $\lambda_{25} = 60 \times 10^{-6} cm^{-1} Ohm^{-1}$. Aus der Analyse wurden bei diesen letzten Proben nur 37·4 mg Merkuroionen im Liter gefunden.

Fig. 2.

Der vollständig hydrolysierte Rückstand hat also eine sehr kleine Löslichkeit. Aus der Gleichmässigkeit der gesättigten Lösungen bis zur 44. Probe, die durch Messung der Leitfähigkeit usw. ermittelt wurde, sieht man, dass das Merkurosulfat langsam zu dem unlöslichen basischen Salz und einem löslichen Salz hydrolysiert wurde. Sobald alles Merkurosulfat auf diese Weise zersetzt war, hat sich dann die Leitfähigkeit der Lösung plötzlich verändert.

Dieser vollständig hydrolysierte Rückstand wurde nun auf folgende Weise analysiert. Er wurde zunächst in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser eingebracht und im Becherglas zwischen *Pt*-Elektroden elektrolytisch zersetzt. Quecksilber scheidet sich leicht an der Kathode aus, und das so ausgeschiedene Metall lässt sich nun leicht entfernen und wägen. Das Auflösen des festen Salzes folgt langsam der Zersetzung des schon aufgelösten nach. Die Auflösung erfolgt ziemlich rasch, wenn die Lösung umgerührt wird. Ich habe die *Pt*-Anode als Rührer benutzt, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Ich finde nun 84·11% Quecksilber im Salz und 11·12% SO_4 im Filtrat, während Gouy (loc. cit.) 85·6 % Quecksilber, 10·60% SO_4 bei seinem vollständig hydrolysierten Produkt bekommen hat. Weder die eine, noch die andere Analyse ergibt eine gute Übereinstimmung mit der von Gouy angenommenen Formel, $Hg_2O.Hg_2.SO_4.H_2O$, welche 86·02% *Hg* und 10·32% SO_4 erfordert.

Die Analyse der Lösung, welche mit dem hydrolysierten Salz im Gleichgewicht ist, zeigt nun, dass das Salz sich als solches nicht auflöst, sondern weitere Hydrolyse erleidet. Daher wird die Analyse des

oben angegebenen Rückstandes nicht notwendig das feste Produkt der Hydrolyse des Merkurosulfats darstellen. In der Lösung wurden nun gefunden 0·038 Millimole Hg (= 0·076 g Hg im Liter) und 0·0176 Millimole SO_4 (= 0·017 g SO_4 im Liter). Es findet also ein relativ grösserer Verlust an SO_4 statt.

Aus den eben angeführten analytischen Resultaten ergibt sich nun die Wahrscheinlichkeit, dass die im Gleichgewicht mit $Hg.Hg_2SO_4$ und basischem Salz stehende Lösung Merkuro- und SO_4-Ionen im Verhältnis 1 : 1 enthält. Das lösliche Produkt der Hydrolyse wird daher die Zusammensetzung $HgHSO_4$ haben. Dass das Verhältnis 0·00235 : 0·00225 wirklich gefunden war, rührt von der geringen Löslichkeit des basischen Salzes her. Nach diesen Resultaten und nach Gouy (loc. cit.) wird man schliessen, dass die Hydrolyse von Hg_2SO_4 wie folgt stattfindet:

$$3\,Hg_2SO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows \{Hg(OH)\}_2.(Hg_2SO_4) + 2\,HgHSO_4.$$

Aus der Löslichkeit des Hg_2SO_4 in H_2SO_4-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen habe ich die Hydrolyse des Hg_2SO_4 noch von einem andern Gesichtspunkt zu studieren gesucht. Hierüber liegen nur wenige definitive Messungen vor[1]). Folgende Tabelle 2 (Seite 494) ergibt die von mir bestimmte Löslichkeit von $Hg.Hg_2SO_4$ in H_2SO_4-Lösungen bei 25°. Die in der ersten Spalte angeführten Zahlen beziehen sich auf die zwei Präparate von Hg_2SO_4, die angewendet wurden. 1. bedeutet das aus $HgNO_3$ erhaltene Präparat, 2. ist das elektrolytische (siehe unten).

Es leuchtet nun ein, dass interessante Veränderungen der Löslichkeit des Hg_2SO_4 mit Veränderung der H_2SO_4-Konzentration vor sich gehen. Ich habe bei jedem Versuch die grösste Sorgfalt angewendet um sicher zu sein, dass das Gleichgewicht wirklich erreicht war, und dass die Hg_2SO_4-Partikelchen grobkörnig waren, damit die Korngrösse keinen Einfluss auf die Löslichkeit ausübte.

Hg_2SO_4 und ein Überschuss von Quecksilber wurden mit Schwefelsäure von bekannter Konzentration in Glasröhren, 30 × 5 cm, eingeschmolzen. Über dem Thermostat hatte ich eine Welle angebracht, von welcher zwei kleine Schnurriemen in das Bad hinunterhingen. Die Glasröhren werden in die Schlingen gebracht, um langsam um die Längsachse rotiert zu werden. Kautschukringe sind an den Röhren angebracht und dienen als Führungen für die Riemen. Von einem mit Motor getriebenen Schneckengewinde wird die Welle beliebig langsam rotiert. Auf diese Weise dehnt sich das $Hg.Hg_2SO_4$ über die Länge des Glasrohrs hinaus und die Partikelchen werden langsam über- und

[1]) Vergl. Drucker, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 361 (1901).

Tabelle 2.

Probe	g $HgCl$ in 200 ccm	Konzentration von H_2SO_4 98 g in Litern	Mole $Hg^{\cdot}$ L^{-1}	g $Hg^{\cdot}$ L^{-1}	g $Hg^{\cdot\cdot}$ L^{-1}
1.	{0·0·86} {0·0885}	250	1·880	0·376	—
1.	{0·0752} {0·0759}	100	1·603	0·321	—
1.	{0·0719} {0·0719}	50	1·527	0·305	—
1.	{0·0724} {0·0729}	20	1·537	0·307	—
1.	{0·0768} {0·0767}	10	1·625	0·325	—
1.	{0·0825} {0·0830}	5	1·762	0·352	—
1.	{0·0861} {0·0859}	4	1·826	0·365	0·0016
2.	{0·0924} {0 0925}	3	1·962	0·3924	—
1.	{0·0980} {0·0986}	2	2·081	0·416	—
1.	{0·1034} {0·1035}	1	2·200	0·442	0·0022
2.	{0·1040} {0·1038}	1	2·206	0·442	—
2.	{0·1022} {0·1022}	$^3/_4$	2·121	0·424	—
1.	{0·0906} {0·0910}	$^1/_2$	1·932	0·386	—
2.	{0·0409} {0·0413}	$^1/_4$	0·871	0·174	—

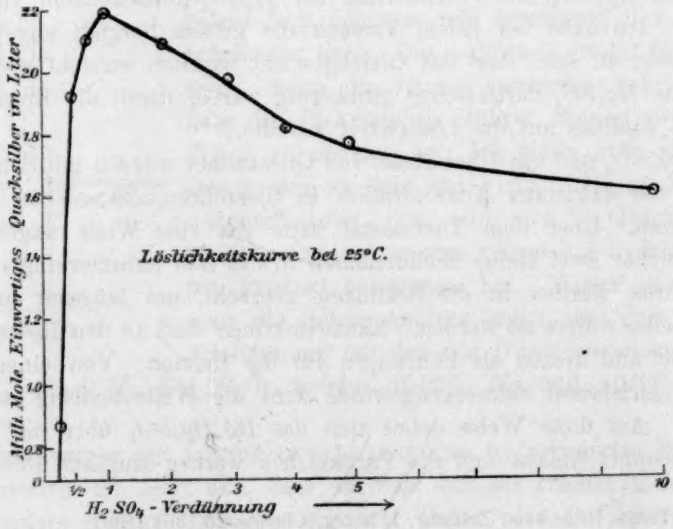


Fig. 3.

durcheinander umgerollt. Das Verfahren erwies sich als sehr geeignet, um das Erreichen des Gleichgewichtszustandes zu befördern. Bei jedem Versuch wurde wenigstens vier Tage lang auf diese Weise umgedreht und in den meisten Fällen sieben bis zehn Tage. Dann wurden zwei Proben von je 200 ccm von der abgeklärten Flüssigkeit abgehebert, KCl in kleinem Überschuss zu jedem zugesetzt und das $HgCl$ nach einer später zu beschreibenden Methode bestimmt. Die einzelnen Analysen stimmten untereinander bis auf einige Zehntel Milligramme überein.

Ich habe bei diesen Versuchen zwei Präparate von Hg_2SO_4 benutzt. Das eine wurde auf die Weise erhalten, dass $HgNO_3$ langsam in überschüssige H_2SO_4-Lösung hineingetan wurde; das andere wurde auf dem elektrolytischen Wege (siehe oben) hergestellt. Es hat sich nun ergeben, dass diese zwei Präparate ganz dieselben Resultate liefern. Auch wenn ein Präparat zu einer beliebigen Bestimmung angewendet wurde, und dann wieder in Gleichgewicht mit Schwefelsäure von anderer Konzentration gebracht wurde, alsdann noch einmal in Berührung mit Schwefelsäure von derselben Konzentration wie im ersten Falle, und bis zum Erreichen des Gleichgewichts gelassen, so hat sich bei der analytischen Bestimmung immer dieselbe Menge Quecksilber ergeben.

Das Filtrat, welches nur Merkuriionen enthält, wurde nun kolorimetrisch auf Quecksilber geprüft. Der Befund war für den Versuch, H_2SO_4 ($v = 1$ Liter), 0·0022 g Hg L^{-1}, für H_2SO_4 ($v = {}^1/_4$ Liter), 0·0016 g L^{-1}. Das Verhältnis $\frac{Hg^{\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}}$ ist also 200, beinahe gleich dem von Abel (loc. cit.) gefundenen Wert: 240, im Falle $\frac{HgNO_3}{Hg(NO_3)_2}$. Wenn nun das basische Salz auch als Bodenkörper zugegen ist, so wird die relative Menge Merkuriionen in der Lösung grösser. Hierin liegt noch ein weiterer Beweis für das Gleichgewicht zwischen den drei Oxydationsstufen des Quecksilbers.

Verfolgt man nun die Löslichkeitskurve, und geht man von der H_2SO_4-Konzentration ($v = 1$ Liter) aus, so hat man 1·880 Millimole Quecksilberoxydul im Liter der gesättigten Lösung. Die gelöste Menge Quecksilberoxydul vermindert sich linear mit zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure, und bei der H_2SO_4-Konzentration ($v = 4$ Liter) ist sie auf 1·826 Millimole $L.^{-1}$ gesunken. Bei diesem Punkt zeigt die Kurve einen Knick an. Die Abnahme der Löslichkeit schreitet nun langsamer mit der H_2SO_4-Verdünnung fort, und bei der H_2SO_4-Konzentration ($v = 40$ Liter) lässt sich ein Wendepunkt konstatieren. Die Quecksilberoxydulkonzentration vergrössert sich stetig mit der H_2SO_4-Verdünnung von diesem Punkt bis zur Konzentration ($v = 250$ Liter)

und noch weiter bis zum Löslichkeitswert im reinen Wasser, (siehe Versuch in bezug auf Hydrolyse), 2·35 Millimole im Liter. Die Hydrolyse scheint also bei der H_2SO_4-Konzentration ($v = 4$ Liter) anzufangen und ergibt das Salz $HgHSO_4$, welches die Tendenz hat, die Quecksilberoxydulkonzentration zu vermehren. Dadurch zeigt die Kurve einen Wendepunkt bei der Konzentration ($v = 40$ Liter), und von diesem Punkt an vermehrt sich die gelöste Menge Quecksilberoxydul mit abnehmender H_2SO_4-Konzentration.

Betrachten wir nun, was bei den konzentriertern Lösungen passiert, so ergibt sich zunächst noch ein starker Wendepunkt in der Löslichkeitskurve bei der H_2SO_4-Konzentration ($v = 1$ Liter). Ich habe bis jetzt für diesen sehr interessanten Knick keine Ursache auffinden können. Auf elektrolytischem Wege habe ich das Hg_2SO_4 aus verschiedenen auf beiden Seiten dieses Knickpunktes liegenden H_2SO_4-Konzentrationen hergestellt. Das mit H_2SO_4 ($v = {}^1/_3$ Liter) erhaltene Präparat wurde mit Alkohol ausgewaschen, um den Überschuss an Säure zu entfernen, und getrocknet. Bei der Analyse ergab sich $Hg = 80{\cdot}50\%$, $SO_4 = 19{\cdot}40\%$, während ein zweites mit H_2SO_4 ($v = 2$ Liter) hergestelltes Präparat die Zusammensetzung 80·77% Hg, 19·25% SO_4 hatte. Da nun die berechnete Zusammensetzung 80·64% Hg, 19·36% SO_4 ist, so wird angedeutet, dass das mit H_2SO_4 ($v = 2$ Liter) erhaltene Präparat sehr wenig basisches Salz beigemengt enthielt.

Es wurden nun Elemente mit diesen zwei Präparaten konstruiert, und die E.K. des mit dem letzten Präparat konstruierten Normalelements war um 0·0001 Volt höher als die E.K. im andern Falle ($v = {}^1/_3$ Liter).

Dieser Versuch deutet nun an, dass die Normalelemente mit Hg_2SO_4 zu konstruieren sind, welches aus Schwefelsäure von grösserer Konzentration als ($v = 1$ Liter) hergestellt wird. Glücklicherweise habe ich bei den zuerst erbauten Elementen H_2SO_4 (1 : 6), also $v = {}^1/_3$ Liter, zur Herstellung des Hg_2SO_4 benutzt. Diese Konzentration hat sich als die geeignetste erwiesen. Das Hg_2SO_4 lässt sich unter H_2SO_4 (1 : 6) in Berührung mit metallischem Quecksilber gut aufbewahren.

Während des Abschreibens dieser Untersuchung ist ein sehr interessanter und wichtiger Aufsatz von A. J. Cox erschienen: „Über basische Quecksilbersalze“[1]). Herr Cox hat die Hydrolyse der Quecksilbersalze vom Standpunkte der Phasenlehre studiert, und er hat dabei einige wichtige Tatsachen und einige einfache Verhältnisse, besonders

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 182 (1904).

in bezug auf Merkurisalze, angeführt. Es besteht nach ihm bei den Merkurisalzen nur ein basisches Salz mit einer gegebenen Säure. Bei den Merkurosalzen sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Es ist aber schon betont worden, besonders von Abel (loc. cit.), dass Merkurosalze sich immer in Quecksilber und Merkurisalz spalten, und daher ist es sehr wichtig, dass bei allen Versuchen mit Merkurosalzen Quecksilber im Überschuss vorhanden ist, damit der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Ich finde, dass unter diesen Bedingungen $Hg.Hg_2SO_4.H_2O$ gar kein gelbes Salz, welches gewöhnlich beobachtet wird, bildet. Bei aufeinander folgender Behandlung mit Wasser bleibt die Zusammensetzung der Lösung ganz unverändert, bis das Hg_2SO_4 auf die oben erwähnte Weise vollständig zersetzt ist. Alsdann findet eine plötzliche Veränderung statt, und nicht eine allmähliche, wie Gouy beobachtete (loc. cit.). Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass nur ein basisches Salz bei jedem Merkurosalz existiert, und bei Hg_2SO_4 hat das basische Salz die Zusammensetzung $(HgOH)_2.Hg_2SO_4$. Ich finde, wie auch Cox, dass dieses basische Salz bei fortdauernder Behandlung mit Wasser eine weitere Veränderung erleidet.

Eine Lösung, welche 2·25 Millimole $HgHSO_4$ im Liter enthält, verhindert die Hydrolyse des Hg_2SO_4 gänzlich. Aus der Löslichkeitskurve geht aber hervor, dass eine relativ viel grössere Konzentration von Schwefelsäure ($v = 4$ Liter) nötig ist, um die Hydrolyse zu verhüten.

Konstruktion der Normalelemente.

Das Entfernen der Säure aus dem in den Normalelementen angewendeten Hg_2SO_4 ist sehr wichtig. Man bedient sich am besten eines Goochschen Tiegels, dessen Boden mit einer kleinen, aus Filtrierpapier ausgeschnittenen Scheibe versehen ist. Der Tiegel wird an einer Bunsenschen Filtrierflasche angebracht, um das Hg_2SO_4 zu sammeln und von Schwefelsäure zu befreien. Die letzten Spuren Säure werden entweder mit gesättigter $CdSO_4$-Lösung oder mit absolutem Alkohol und Äther entfernt. Das so gereinigte Präparat wird dann, wie gewöhnlich, zu einem Brei angerührt. Es macht keinen Unterschied, nach welcher Methode die Schwefelsäure entfernt wird: die E.K. des Kadmiumelements bleibt dieselbe.

Kristallinisches Kadmiumsulfat, $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$, ist als ein besonders gut definiertes Salz zu bezeichnen. Bringt man gleiche Teile von diesem Salz und Wasser zusammen, so bildet sich eine Lösung, aus welcher sich bei langsamer Verdunstung gut ausgebildete, wasserklare Kristalle von $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$ ausscheiden, wovon man die ganz klaren zum Beschicken

der Zellen auswählt. Die Kristalle lösen sich in Wasser nur langsam auf; daher kann man sie mit Wasser gut abspülen und zwischen Fliesspapier bequem trocknen. Um die gesättigte Lösung von Kadmiumsulfat herzustellen, muss man die Kristalle mit Wasser ziemlich lange umrühren. Die gesättigte Lösung ist eine besonders gut definierte, und es ist unnötig, sowie nachteilig, die Lösung mit Kadmiumoxyd zu behandeln.

Wendet man nun ein $12^1/_2$ %iges Kadmiumamalgam, destilliertes Quecksilber, elektrolytisch nach obiger Vorschrift hergestelltes und ausgewaschenes Hg_2SO_4, klare und ziemlich grosse Kristalle vom umkristallisierten $CdSO_4.^8/_3H_2O$ und die eben besprochene gesättigte $CdSO_4$-Lösung bei der Konstruktion des Normalelements an, so zeigen die Zellen bei 21·1° die E. K. 1·01908 Volt, wie die Tabelle 1 (siehe Seite 486—487) angibt.

Um den Einfluss von gewissen Verunreinigungen zu prüfen, habe ich eine Zelle J_9, wie eben angegeben, zusammengestellt, nur hatte die $CdSO_4$-Lösung etwas Zinksulfat (1 Teil $ZnSO_4$ zu 99 Teilen $CdSO_4$). Die beobachtete E. K. dieser Zelle ist gleich der von den andern zu derselben Zeit auf ähnliche Weise nur ohne Zinksulfat konstruierten Zellen. Bei noch einem Element J_{10} wurde ein bischen Zink dem Kadmiumamalgam hinzugefügt (1 Teil *Zn* auf 99 Teile *Cd*). Die E. K. von J_{10} liegt um 0·0001 Volt höher als für J_9. Sie wird aber wahrscheinlich schliesslich auf den Wert von J_9 sinken, da das Zink aus dem Amalgam in die Lösung eintreten wird, während Kadmium sich aus der Lösung ausscheidet, und da eine Spur Zinksulfat in der Lösung keinen merklichen Einfluss auf die E. K. hat.

Die experimentellen Resultate zeigen bis jetzt, dass Veränderungen der E. K. im Kadmiumelement auf die Verhältnisse im rechten Schenkel, d. h. auf veränderliche Konzentrationen von Quecksilber in der flüssigen Phase zurückzuführen sind. Man wird nun merken, dass die totale E. K. der Zelle um so höher ist, je grösser die Konzentration des Quecksilbers ist, weil die Lösungen von den Konzentrationen, die hier in Betracht kommen, gegen Quecksilber entschieden negativ sind. Daher addiert sich diese E. K. zu der im Kadmiumamalgamschenkel. In der Kalomelbezugselektrode ist z. B. die Konzentration etwa 0·030 g *Hg* $L.^{-1}$, und die E. K. hat den Wert 0·560 Volt in der Richtung Lösung | $Hg \rightarrow$. Weiter findet Sauer[1]) für die Elektrode Hg_2SO_4 | $Hg \rightarrow$ in Schwefelsäure ($v = 2$ Liter) die E. K. 0·962 Volt, und diese Lösung enthält 0·3864 g

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 182 (1904).

Quecksilberoxydul im Liter (siehe Tabelle 2). Nach dem obigen Befund sind im rechten Schenkel des Kadmiumelements etwa 1·1 g Quecksilber pro Liter vorhanden. Daher wird man hier auch eine grosse E. K. erwarten. Ich habe die beiden Schenkel eines Kadmiumelements mit der Kalomelbezugselektrode verglichen und finde die E. K. für Lösung, gesättigt an $\frac{CdSO_4}{Hg_2SO_4} \mid Hg \rightarrow$ 0·9340 Volt, und für *Cd*-Amalgam | Lösung, gesättigt an $CdSO_4 \rightarrow$ 0·0862 Volt, unter der Annahme, dass die Kalomelbezugselektrode die E. K. 0·560 Volt hat, und abgesehen von der etwaigen E. K. an der Berührungsstelle norm. KCl | gesätt. $CdSO_4$, welche bis jetzt nicht berechnet worden ist, da die Dissoziation der gesättigten $CdSO_4$-Lösung unbekannt ist. Wir wissen aber, dass die E. K. an der Berührungsstelle $Fl \mid Fl$ gewöhnlich nur einige Millivolt ausmacht. Die E. K. ges. $\frac{CdSO_4}{Hg_2SO_4} \mid Hg$ ist nun überraschend gross, stimmt aber mit dem Befund für die Löslichkeit des Hg_2SO_4 in $CdSO_4$-Lösung

Ein Element J_6 wurde konstruiert und dabei das vollständig hydrolysierte **wenig lösliche** Salz als Depolarisator angewendet. Nach zwei Monaten hat diese Zelle die E. K. 1·01650 Volt, wie zu erwarten ist, und die E. K. ist noch nicht ganz konstant geworden. Sie war zuerst etwas grösser. Bei noch einem Element, K_4, wurde als Depolarisator das elektrolytische, nach Vorschrift ausgewaschene Hg_2SO_4 benutzt, das aber mit $^1/_6$ Teil des vollständig hydrolysierten Salzes gemengt wurde. Nach einem Monat ist die E. K. bei 21·1° 1·01935 Volt. Sie ist vom Anfangswert 1·01939 Volt gesunken.

Aus den bis jetzt ausgeführten Versuchen ergibt sich die E. K. des mit elektrolytischem Hg_2SO_4 konstruierten Kadmiumelements zu 1·01908 Volt bei 21·1°. Wenn aber der Depolarisator ein Gemisch von Hg_2SO_4 und dem basischen Salz ist, so wird die E. K. höher liegen, 1·01935 Volt, und wenn nur wenig basisches Salz zugegen ist, liegt die E. K. zwischen diesen beiden Werten. Manchmal haben Normalelemente eine viel grössere E. K. als 1·01935 Volt. Dies deutet an, dass die $CdSO_4$-Lösung eine hydrolytische Spaltung des Hg_2SO_4 bewirkt. In der Lösung entsteht dabei $HgHSO_4$, welches die totale *Hg*-Konzentration vermehrt.

Die Methode, reines Hg_2SO_4 herzustellen, und die Konstruktion von Normalelementen ist nicht so einfach wie zu wünschen wäre, aber die nach obigen Vorschriften konstruierten Normalelemente stimmen untereinander ausserordentlich gut überein. Es wird natürlich nötig, viele Normalelemente nach meinen Vorschriften zu konstruieren, und diese lange Zeit einer strengen Prüfung zu unterziehen, ehe auf die Reproduzierbarkeit und die Haltbarkeit dieser Elemente geschlossen werden kann.

Die Bestimmung vom einwertigen Quecksilber.

Es ist von Ley und Heimbuchen[1]) neulich gezeigt worden, dass Merkurochlorid eins von den unlöslichsten Salzen ist. Der von diesen Forschern angegebene Wert $0{\cdot}8.10^{-6}$ oder 0·2 mg L^{-1}, liegt also erheblich unter dem dem Silberchlorid zugeschriebenen Wert. Es ist aber wohl bekannt, dass Lösungen der Metallchloride das Merkurochlorid in Quecksilber und Merkurichlorid zersetzen. Diese Zersetzung ist nun bei $^1/_{10}$-norm. Konzentrationen an Chlorionen sehr klein, und bei verdünntern Chloridlösungen ist die Zersetzung zu vernachlässigen, und daher bietet sie kein Hindernis für die Ausscheidung von Merkurochlorid, falls das Chlorid nur in kleinem Überschuss angewendet wird[2]).

Merkurochlorid ist nun ein flüchtiges Salz, aber die Dampfdruckkurve ist, wie es scheint, noch nicht untersucht worden. Bei meinen ersten Bestimmungen von Quecksilberchlorür habe ich einen stetigen Verlust im Gewicht bei 110° beobachtet. Ich habe aber gefunden, dass das Quecksilberchlorür sich in einem Vakuumexsikkator nach 12—24 Stunden vollständig austrocknen lässt, und dann bleibt das Gewicht beliebig lange konstant. Zur Bestimmung des Quecksilberchlorürs dient ein Goochscher Tiegel, welcher mit einer mittels Korkbohrers aus Filtrierpapier ausgeschnittenen Scheibe versehen ist. Nach dem Austrocknen über Chlorkalzium im Exsikkator stimmen die einzelnen Messungen untereinander bis auf 0·1 mg überein. Das auf diese Weise getrocknete Quecksilberchlorür gibt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr keine Spur von Wasser zu erkennen. Nach dieser Methode kann man also das einwertige Quecksilber in einer beliebigen Lösung genau bestimmen und nachher das zweiwertige, welches immer zugegen ist (wie oben auseinandergesetzt).

Um das Verfahren einer Prüfung zu unterziehen, habe ich Merkuronitrat in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und mit einem Überschuss von metallischem Quecksilber zwölf Stunden umgerührt. Es entsteht dabei Gleichgewicht zwischen Merkuro- und Merkurisalz. Zwei Proben von je 25 ccm wurden sorgfältig herauspipettiert, und das daraus erhaltene Quecksilberchlorür betrug 0·1013, resp. 0·1015 g. Aus diesen Resultaten wird nun berechnet, dass 100 ccm der Lösung 0·4056 g $HgCl$, oder 0·3445 g einwertiges Quecksilber enthalten. Das Filtrat ergab eine braune Farbe mit Schwefelwasserstoff, was die Gegenwart von Merkuri-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 301 (1904).

[2]) Vgl. Richards und Archibald, Diese Zeitschr. **40**, 385 (1902). — J. Gewecke, Diese Zeitschr. **45**, 690 (1903).

ionen andeutet. Nach Abel (loc. cit.) besteht nun in der Lösung im obigen Falle das Verhältnis 100 $Hg^{\cdot}$ zu 0·35 $Hg^{\cdot\cdot}$. Es werden daher auf 0·3445 g $Hg^{\cdot}$ noch 0·0012 g $Hg^{\cdot\cdot}$ in der Lösung geblieben sein; daher enthalten 100 ccm der Lösung 0·3445 + 0·0012 = 0·3457 g Hg. Ich habe nun 100 ccm der ursprünglichen Lösung elektrolysiert und aus diesem Versuch 0·3455 g Quecksilber gefunden.

Die Bestimmung des einwertigen Quecksilbers als Quecksilberchlorür ist also sehr genau, und das Verfahren erweist sich als eine sehr bequeme und leicht ausführbare Methode. Sämtliche Quecksilberoxydulkonzentrationen bei dieser Untersuchung sind auf diese Weise bestimmt worden.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit werden behandelt:

1. eine elektrolytische Methode, um reines Quecksilberoxydulsulfat darzustellen;

2. der Einfluss der Hydrolyse von Hg_2SO_4, sowie der hydrolytischen Spaltungsprodukte auf die E. K. des Kadmiumelements;

3. die Löslichkeit des Hg_2SO_4 in H_2SO_4-Lösungen von den Konzentrationen ($v = {}^1/_4$ bis $v = 250$ Liter);

4. die Konstruktion von Kadmiumelementen, mit den Massregeln, die nötig sind, um die Hydrolyse des Hg_2SO_4 zu umgehen, sowie die von Prof. Carhart ausgeführten Messungen der E. K. solcher Elemente;

5. die Methode, Merkurosalze als $HgCl$ zu bestimmen.

University of Michigan, 15. Juli 1904.

Referate.

100. Über die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte von K. Ångström (Öfvers. Königl. Vet.-Akad. Förh. Stockholm 1901, Nr. 6, 371—380. **Einige Bemerkungen zur Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure.** Ebenda Nr. 6, 381—389). Verf. brachte in ein aus zwei Abteilungen bestehendes Beobachtungsrohr eine bestimmte Gesamtmenge Kohlensäure, änderte die Druckverteilung und bestimmte die jeweilige Absorption der hindurchgesandten Strahlung einer künstlichen Lichtquelle. Er findet, dass gleiche Produkte von Schichtdicke und Konzentration nicht konstante Absorption zeigen, sondern dass die letztere mit zunehmender Konzentration grösser wird, und zwar um ca. 3·5% pro Atmosphäre.

Auf Grund dieser Ergebnisse wendet sich Verf. in der andern Abhandlung gegen die Annahmen von Arrhenius über denselben Gegenstand (vgl. Ann. d. Phys. 4, 690. 1901). *E. Brauer.*

---

101. Vortrag von J. Dewar (Reports Brit. Assoc. 1902). Diese vom Verf. als Präsidenten auf der Versammlung der British Association zu Belfast gehaltene Rede besteht hauptsächlich aus einer sehr interessanten Übersicht über die vom Verf. selbst und von andern ausgeführten Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen. Als Zusammenfassung der zu diesem Gebiet gehörigen Arbeiten verdient der Vortrag von allen Studierenden der Chemie und Physik gelesen zu werden.

Alex. Findlay.

---

102. Die thermodynamische Korrektion des Gasthermometers von H. L. Callendar (Phil. Mag. (6) 5, 48—95. 1903). Aus der Form der Isothermen nebst der Beobachtung, dass der „Abkühlungseffekt" bei „adiathermischer" Ausdehnung (d. h. ohne Wärmeübertragung von oder nach aussen) vom Drucke unabhängig ist, schliesst der Verf., dass die Abweichungen eines Gases oder Dampfes vom idealen Zustand bei mässigen Drucken durch eine Gleichung von der Form $v - b = R\theta/p - c$ dargestellt werden kann, wo das Kovolumen b konstant und das „Koaggregationsvolumen" c eine Funktion der Temperatur allein ist. (Unter „Koaggregationsvolumen" versteht der Verf. die durch Bildung molekularer Aggregate verursachte Volumenverminderung; es ist gleich $a/R\theta^2$, wo a die Konstante der van der Waalsschen Gleichung ist.) Der Wert des absoluten Nullpunktes lässt sich angenähert berechnen aus den Werten des Abkühlungseffektes und der spezifischen Wärme bei etwa 50°, ohne dass die Änderung dieser beiden Faktoren mit der Temperatur bekannt zu sein braucht. Für die Bestimmung der Skalenkorrektion ist aber die Kenntnis dieser Änderung nötig. Aus dem Druckkoeffizienten des Wasserstoffs leitet sich der absolute Nullpunkt zu $-273{\cdot}10 \pm 0{\cdot}02°$ ab. Es wird angenommen, dass c umgekehrt proportional θ^n sei, wo n gleich ist der halben Anzahl Freiheitsgrade [kinetischer], die durch Koaggregation verloren gehen. Bei

einatomigen Gasen ist n wahrscheinlich gleich 0·5; bei zweiatomigen gleich 1·5; für CO_2 hat es den Wert 2, und für Wasserdampf den Wert 3. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände muss auf Moleküle gleichen Typus, die auf ähnliche Weise „koaggregieren", beschränkt werden. *Alex. Findlay.*

---

103. Die Elektrizitätsladung auf einem gasigen Ion von J. J. Thomson (Phil. Mag. (6) **5**, 346—355. 1903). Eine Neubestimmung nach der Methode von C. T. R. Wilson ergibt für die Elektrizitätsladung auf einem gasigen Ion den Wert $3{\cdot}4.10^{-10}$ in elektrostatischen Einheiten, eine Ladung, die gleich derjenigen auf einem Wasserstoffion in Lösungen ist. Aus der Gleichung $Ne = 1{\cdot}22.10^{-10}$, wo N die Zahl der Molekeln in einem Kubikzentimeter des Gases bei 0° und 760 mm Druck, und e die elektrische Ladung bedeuten, berechnet sich N zu $3{\cdot}6.10^{19}$, welcher Wert mit der aus kinetischen Betrachtungen sich ergebenden Zahl übereinstimmt. *Alex. Findlay.*

---

104. Bestimmung der Ladung auf den mittels Röntgenstrahlen gebildeten Ionen von H. A. Wilson (Phil. Mag. (6) **5**, 429—441. 1903). Der Verf. hat für die Ladung auf einem gasigen Ion denselben Wert ($3{\cdot}1.10^{-10}$) gefunden wie Thomson (siehe vorhergehendes Referat). *Alex. Findlay.*

---

105. Die Dicke der durch Kondensation an der Oberfläche eines festen Stoffes gebildeten flüssigen Schicht von G. J. Park (Phil. Mag. (6) **5**, 517—523. 1903). Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass, wenn eine Kondensation von Flüssigkeit bei Temperaturen über den Taupunkt an der Oberfläche von festen Stoffen stattfindet, die Dicke der gebildeten Schicht zwischen 10.10^{-6} und 80.10^{-6} cm, je nach den angewandten Stoffen und den Bedingungen der Temperatur und des Druckes liegt. Beim Glas in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bei 15° beträgt die Dicke der Flüssigkeitsschicht etwa $13{\cdot}4.10^{-6}$ cm. *Alex. Findlay.*

---

106. Die Verflüssigung der radioaktiven Emanationen von E. Rutherford und F. Soddy (Phil. Mag. (6) **5**, 561—576. 1903). Die Thoremanation verflüssigt sich bei etwa — 150°. Aus diesen und frühern Versuchen geht klar hervor, dass diese Emanationen stofflicher Natur sind und ähnliche Eigenschaften (betreffs der Verflüssigung) besitzen wie die gewöhnlichen Gase.

Alex. Findlay.

---

107. Über die Wärmekapazität des Wassers zwischen den Gefrier- und Siedepunkten, nebst einer Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents, ausgedrückt in internationalen elektrischen Einheiten von H. T. Barnes (Phil. Trans. **199**, 149—263. 1902). Auf einen vorläufigen Bericht über diesen Gegenstand ist schon aufmerksam gemacht worden (**32**, 153). Vorliegende Mitteilung enthält nun die endgültigen Resultate der zum Abschluss geführten Arbeit, nebst ausführlicher Beschreibung der Methode und Apparatur.

Alex. Findlay.

---

108. Ununterbrochene elektrische Kalorimetrie von H. L. Callendar (Phil. Trans. **199**, 55—148. 1902). Diese sehr wichtige Mitteilung, die aber zu einer kurzen Wiedergabe kaum geeignet ist, behandelt in vollständiger Weise die theoretische Seite der vom Verf. teilweise in Gemeinschaft mit Barnes (siehe vorhergehendes Referat) ausgeführten Arbeit über die Wärmekapazität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Die zu berücksichtigenden Faktoren, die Genauigkeitsgrade, die Eichung der Messinstrumente usw. werden alle ausführlich erörtert. *Alex. Findlay.*

---

109. Über die Flammenbewegung bei Gasexplosionen von H. B. Dixon (Phil. Trans. **200**, 315—352. 1903). Mittels einer in vertikaler Richtung sich schnell bewegenden photographischen Platte ist es möglich gewesen, die Fortpflanzung einer in einer horizontal gestellten Röhre stattfindenden Explosion photographisch aufzunehmen. Im vorliegenden ausführlichen Bericht erörtert der Verf. seine in dieser Richtung teilweise in Gemeinschaft mit Schülern ausgeführten Versuche.

Auf der photographischen Aufnahme erscheint die Explosionswelle als eine helle scharfe Linie, und wenn die Explosion in einer verschlossenen Röhre stattgefunden hat, so erhält man auch das Bild einer zurückgeworfenen Welle. Auch nachdem die Explosionswelle an einer Stelle vorbeigefahren ist, bleibt das Gas noch eine Weile leuchtend.

Es wurden ferner Schallwellen im Explosionsrohr erzeugt, und für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit derselben wurden Werte gefunden, die mit denen der Geschwindigkeit der zurückgeworfenen Explosionswellen sehr nahe übereinstimmen. Es war deshalb die Möglichkeit gegeben, die Temperatur des Gases an der Stelle, wo die Geschwindigkeit der zurückgeworfenen Explosionswellen gemessen wurde, aus der bekannten Beziehung zwischen der Schallgeschwindigkeit und der Temperatur zu berechnen. Bei einem Gemisch von Cyan und Sauerstoff ergaben sich die Werte 3330, bzw. 3672°, je nach dem für das Verhältnis der spezifischen Wärmen angenommenen Werte. Als „Retonations"welle bezeichnet der Verf. eine vom Anfangspunkt der Explosion durch die angezündeten Gase zurückgeworfene leuchtende Welle.

Gegen die Le Chatelliersche Hypothese der Unstetigkeit bei der Explosion erhebt der Verf. Einwände.

Wegen weiterer Einzelheiten muss auf das durch zahlreiche vortreffliche photographische Aufnahmen erläuterte Original verwiesen werden.

Alex. Findlay.

---

110. Beitrag zur Lehre von der Differentiation der Magmen von S. Linck (Centralbl. f. Min. 1903, 605—608). Es werden einige Versuche darüber angestellt, welche Mengen einzelner Stoffe in geschmolzenen Silikatgesteinen aufgelöst werden können, und bis zu welchem Grade Übersättigungserscheinungen hierbei auftreten können. *E. Sommerfeldt.*

---

111. Über Dolomitbildung von F. W. Pfaff (Centralbl. f. Min. 1903, 659—660). Es gelang dem Verf., aus der als Anhydrit bezeichneten Modifikation

des Kalziumsulfats den Dolomit künstlich darzustellen und es wahrscheinlich zu machen, dass diese Bildungsweise für das natürliche Vorkommen des Dolomits von Wichtigkeit sei. *E. Sommerfeldt.*

---

112. Über eine Skala von Lichtbrechungsindikatoren von V. de Souza-Brandão (Centralbl. f. Min. 1904, 14—18). Zur Bestimmung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten geht der Verf. vom dem bekannten Prinzip aus, dass die Konturen eines in die Flüssigkeit eintauchenden festen Körpers dann verschwinden, wenn die Brechungsexponenten beider Medien gleich sind. Zur Erfüllung dieser Bedingung empfiehlt der Verf. eine Skala von 35 verschiedenartigen Gläsern, deren Brechungsexponenten genau bekannt sind, und deren Lieferung in kompletter Zusammenstellung die Fuessschen Werkstätten übernehmen.
E. Sommerfeldt.

---

113. Beitrag zur Kristalluntersuchung im konvergenten polarisierten Licht von E. G. A. Siethoff (Centralbl. f. Min. 1903, 657—659). Zur Kristalluntersuchung im konvergenten Licht empfiehlt der Verf. einen aus drei Linsen bestehenden Kondensor, deren oberste die Gestalt einer Halbkugel besitzt und in beliebigen Richtungen gedreht werden kann. *E. Sommerfeldt.*

---

114. Das spezifische Gewicht des Sylvins, des Bischofits und des Karnallits und die Bildung des letztern aus seinen Komponenten von Przibylla (Centralbl. f. Min. 1904, 234—241). Der Verf. bestimmt die spezifischen Gewichte des Sylvins, Bischofits und Karnallits, ferner die Wärmetönung, welche der Bildung des Karnallits aus seinen Komponenten entspricht, und vermutet, dass derselbe ein dem Kalziumkupferazetat insofern ähnliches Doppelsalz ist, als er durch Druck in seine Komponenten, und zwar Sylvin und Bischofit zerlegt werden könne.
E. Sommerfeldt.

---

115. Der Wassergehalt des Kupferuranits von Y. Buchholz (Centralbl. f. Min. 1903, 362—365). Der Verf. stellt fest, dass der Kupferuranit nicht, wie bisher angenommen, acht Moleküle Kristallwasser, sondern zwölf Moleküle desselben enthält, und erklärt die stark untereinander differierenden Wasserbestimmungen früherer Analytiker durch die hygroskopischen Eigenschaften des Materials.
E. Sommerfeldt.

---

116. Über eine Schmelze von Quarzkörnern und Kalk von L. Milch (Centralbl. f. Min. 1902, 713—717). Bei Benutzung des Moissanschen Ofens sintert häufig der Kalklock mit dem Material, von welchem der Tiegel direkt umgeben ist, zusammen; der Verf. untersuchte dann die durch diesen Prozess entstandenen Konglomerate von angeschmolzenem Kalk und Sand und konstatierte, dass die Schmelzung zur Bildung von Silikatmineralien führt und z. B. ein hexagonales Kalksilikat liefert. *E. Sommerfeldt.*

---

117. Über die künstliche Darstellung von Kristallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argentodomeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide von G. A. Koenig. **Kristallographische Unter-**

suchung von F. E. Wright (Zeitschr. f. Kryst. **38**, 529—544. 1903). Die in der Abhandlung beschriebenen Versuchsanordnungen zur Einwirkung von Arsendämpfen auf Metalle und Legierungen zur Erzeugung kristallisierter Reaktionsprodukte ist von physikochemischem Interesse, ebenso im kristallographischen Teil die unter Beifügung von Mikrophotographien erläutere Ätzmethode zur Bestimmung der erhaltenen Produkte. *E. Sommerfeldt.*

---

118. Zur Mechanik des Lösungsprozesses von V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Kryst. **38**, 656—674. 1903). Ausgehend von den Ätzungserscheinungen, welche Kalkspatkugeln beim Behandeln mit Säuren aufweisen, vervollständigt der Verf. seine Anschauungen über Bildung und Auflösung von Kristallen, welche bereits bei der Besprechung früherer Arbeiten desselben Autors berichtet wurde (**48**, 122). *E. Sommerfeldt.*

---

119. Über molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen von F. M. Jaeger (Zeitschr. f. Kryst. **38**, 555—602. 1904). Der Verf. beschreibt die kristallographischen Eigenschaften der stellungsisomeren Tribromtoluole und untersucht ferner die Schmelzkurven der Gemische von je zweien dieser Isomeren; in manchen Fällen ergibt sich eine kontinuierliche krumme Linie (ohne eutektischen Unstetigkeitspunkt) als Schmelzkurve der Gemische. In diesen Fällen betrachtet der Verf. die Isomeren gleichzeitig als isomorph. Von Interesse ist noch, dass sich eine Koinzidenz der Schmelzkurven verschiedenartiger Gemische beobachten liess, derart, dass z. B. der Schmelzpunkt des 1—2—4—5 Tribromtoluols eine ganz gleiche molekulare Depression erfährt, falls 1—2—4—6 oder falls eine äquimolekulare Menge 1—2—3—5 Derivat hinzugefügt wird. Die Abhandlung enthält auch umfangreiche Literaturzusammenstellungen über die Isomerie durch Vertauschung der Orte Meta, Para und Ortho. *E. Sommerfeldt.*

---

120. Eglestonit, Terlinguait und Montroydit, neue Quecksilbermineralien von Terlingua in Texas von A. J. Moses (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 3—14. 1904). Folgende bisher noch nicht als in der Natur vorkommend erkannte Quecksilberverbindungen wurden vom Verf. aufgefunden und kristallographisch, sowie chemisch untersucht: regulär krist. Quecksilberoxychlorid (Eglestonit) $Hg_6Cl_2O_3$, monoklin krist. Quecksilberoxychlorid (Terlinguait) Hg_2ClO, rhombisch krist. Quecksilberoxyd (Montroydit) HgO. Auch kristallisiertes Kalomel und eine nicht genau bestimmbare gelbe Quecksilberverbindung wird beschrieben. *E. Sommerfeldt.*

---

121. Über Abreissungsfiguren auf Kalzit von J. Samojloff (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 19—23. 1904). Der Verf. erzeugte auf Kalkspatflächen Figuren, welche mit den Ätzeindrücken einige Analogie besitzen, und zwar nicht wie bei letztern durch chemische, sondern durch rein mechanische Behandlung der Kristallsubstanz (Reiben und ähnliches). Die so entstandenen Vertiefungen werden als Abreissungsfiguren bezeichnet. *E. Sommerfeldt.*

---

122. Das normale schwefelsaure Ammonium und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe von A. E. H. Tutton (Zeitschr. f. Kryst. **38**,

602—628. 1903). Durch sehr genaue Bestimmung einer Reihe von physikalischen Konstanten des Ammoniumsulfats und Vergleich mit den analogen Eigenschaften der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfate ergibt sich, dass Ammonium- und Rubidiumsulfat einander besonders nahe stehen. Ermittelt werden: Löslichkeit in Wasser, Molekularvolumen, Kristallwinkel, topische Achsenverhältnisse, Brechungsexponenten, Molekularrefraktion (in verschiedenen Richtungen), Refraktionsäquivalent für den Lösungszustand, sowie das die optischen Achsenwinkelphänomene beschreibende Schema. *E. Sommerfeldt.*

123. Neues Kristallrefraktometer zur Bestimmung grösserer und mikroskopisch kleiner Objekte von C. Leiss (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt **23**, 50—58. 1904). Der Verf. beschreibt ein nach dem Abbeschen Prinzip von ihm konstruiertes und bei Fuess erhältliches Kristallrefraktometer, welches bei geeigneter Stellung des Fernrohrs mittels einer Vorschlaglupe in ein schwach vergrösserndes Mikroskop umgewandelt werden kann. Dadurch wird es möglich, mikroskopisch kleine Objekte genau zu zentrieren und alsdann das Instrument, ohne dass eine Verschiebung des Objektes zu befürchten wäre, zur Bestimmung des Brechungsexponenten des zentrierten Kriställchens zu verwenden. Letzteres lässt sich sowohl für streifend einfallendes, als auch für total reflektiertes Licht mittels dieses Instrumentes ausführen. *E. Sommerfeldt.*

124. Über die Identität des Hallstädter Simonyits mit dem Astrakanit von F. M. Jaeger (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. **22**, 103—108. 1903). Auf Veranlassung von van't Hoff untersuchte der Verf. den bisweilen für eine besondere polymorphe Modifikation des Astrakanits gehaltenen Simonyit und stellte die völlige Identität beider Substanzen fest. *E. Sommerfeldt.*

125. Über die spezifische Wärme des Wasserdampfes von M. Thiesen (Drud. Ann. **9**, 80. 1902). Die Thermodynamik liefert für die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Druck die Formel:

$$c_1 = c_2 + \frac{d\varrho}{d\vartheta} + \varrho \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{v_1 - v_2}{\vartheta},$$

worin c_2 die spezifische Wärme des flüssigen Wassers bei konstantem Druck, ϱ die Verdampfungswärme, v_1 und v_2 die spezifische Volumina von Wasser und Dampf bedeuten. Kirchhoff hatte bei Verwendung der Zahlen von Regnault und unter Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze, wobei das letzte Glied verschwindet, keine befriedigende Übereinstimmung gefunden. Der Verf. führt die Rechnung mit kritischer Verwertung der vorliegenden Versuchsdaten an der Hand der obigen strengen Formel durch. Die so berechnete spezifische Wärme des Wasserdampfes zeigt in der Gegend von 70° ein ausgesprochenes Minimum, das auch bestehen bleibt, wenn man die Werte für sehr kleinen Druck berechnet.

V. Rothmund.

126. Über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen von G. C. Schmidt (Drud. Ann. **7**, 321. 1902). Es werden verschiedene Versuche über die reduzierende Wirkung der Kathodenstrahlen auf Metallchloride beschrieben. Weniger intensiv ist die Einwirkung auf Sulfate. *V. Rothmund.*

127. Über die durch Strahlen erzeugten Nachfarben von E. Goldstein (Referat über den Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Hamburg 1901, Phys. Zeitschr. 3, 149—151). Der Verf. berichtet von einer Reihe weiterer interessanter Beobachtungen über die durch Bestrahlung von Salzen mit Kathodenstrahlen erzeugten Nachfarben. Während bei der frühern Untersuchung (23, 173) nur einige Alkalisalze eine Färbung angenommen hatten, gelang es ihm jetzt auch, Salze der alkalischen Erden und die Sulfate, Phosphate, Borate, Silikate der Alkalien zu färben, dadurch, dass sie vor der Einwirkung der Strahlen geglüht oder geschmolzen wurden. Die Färbung tritt in der Regel nur bei unreinen Substanzen auf, und zwar genügen ausserordentlich geringe Mengen von Zusätzen. Das reinste Kaliumsulfat des Handels zeigt eine grünliche Nachfarbe, doch liess sich festzustellen, dass diese von einer Spur Karbonat herrührt. Es genügt schon $^1/_{25000}$, um eine starke Färbung zu erzeugen. Demnach scheint eine analytische Verwertung der Erscheinung möglich zu sein. Man kann auch mehrere Verunreinigungen gleichzeitig auf diesem Wege nachweisen, da die durch verschiedene Beimengungen erzeugten Nachfarben von verschiedener Beständigkeit dem Tageslicht gegenüber sind. Bei den Alkalichloriden glaubt der Verf. im Gegensatz zu den andern Stoffen nicht, dass die Nachfarbe durch eine Verunreinigung bedingt ist; denn es gelang beim Chlornatrium nicht, durch wiederholtes Umkristallisieren eine Änderung der Färbung zu erzielen. Radiumstrahlen wirken wie Kathodenstrahlen, haben aber den Vorteil, dass sie auch das Innere und nicht wie letztere nur eine dünne Oberflächenschicht der Salzkörner färben.

V. Rothmund.

---

128. Die Änderung des Molekularvolumens gelöster Salze mit der Temperatur von C. Forch (Phys. Zeitschr. 3, 183. 1900). Eine Berechnung des „Molekularvolumens" gelöster Salze ergibt, dass der Temperaturkoeffizient desselben bei verschiedenen Salzen nahezu gleich gross ist. *V. Rothmund.*

Bücherschau.

Die Unvollkommenheit des Stoffwechsels als Grundprinzip für Werden und Vergehen im Kampfe ums Dasein von Dr. C. F. Jickeli. 44 S. Berlin, Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn.

Der Inhalt dieses interessanten Versuchs würde schon im Titel deutlicher werden, wenn dieser hiesse: Zellteilung infolge von Unvollkommenheit des Stoffwechsels usw. Denn dies ist in der Tat der Leitgedanke, durch welchen dem Verf. zahlreiche bemerkenswerte Aufklärungen gelingen. Es wird darauf hingewiesen, dass Beeinträchtigungen irgendwelcher Art der Existenzbedingungen im allgemeinen zu einer Zellteilung führen; eine solche tritt u. a. nicht sowohl als Folge von Nahrungsüberfluss, als vielmehr von Nahrungsmangel auf (wobei freilich gefragt werden muss, ob nicht beide Ursachen die gleiche Folge hervorbringen könnten). Nun wird weiter darauf hingewiesen, dass die Produkte des Stoffwechsels im allgemeinen als Gifte wirken, und dass daher neben den normalen Ausscheidungsvorgängen noch „Verjüngungsreaktionen" (wie Abwerfen des Geweihs bei Hirschen) eintreten. Wenn sowohl die ordentlichen wie die ausserordentlichen

Hilfsmittel die Stoffwechselgifte nicht mehr beseitigen können, so tritt der Tod ein. Keimzellen aller Art haben minimalen Stoffwechsel und daher sehr grosse Dauer; die Fortpflanzungsvorgänge beruhen darauf, dass diese Zellen den unbrauchbar werdenden Organismus zu verlassen sich bestreben.

Der allgemeine zeitliche Typus des Organismus ist daher: zunehmende Differenzierung infolge von Zellteilung wegen Stoffwechselvergiftung; Rückgang aus dem gleichen Grunde, wobei die zuletzt erworbenen Eigenschaften als die verwickeltsten zuerst verschwinden. Auf dem absteigenden Teile erfolgt nach mehr oder weniger vorgeschrittener Rückbildung der Tod.

Dem Berichterstatter scheinen diese Betrachtungen viel Richtiges und Folgenreiches zu enthalten. Es ist natürlich, und die Belege dafür lassen sich leicht nachweisen, dass der Verf. die Ausgiebigkeit seines Gedankens gelegentlich überschätzt und ihn hier und da in etwas gezwungener Weise angewendet hat. Solche naturgemässe Unebenheiten eines ersten Versuches bewirken dann häufig, dass gerade den nächstbeteiligten Fachgenossen die Fehler deutlicher ins Auge fallen, als die Vorzüge, und dass eine ungerechte Beurteilung der Gesamtleistung die Folge ist. Auch der vorliegenden Arbeit wird dies Schicksal schwerlich erspart bleiben.

Unbeantwortet bleiben freilich die Fragen: Warum gelingt es keinem Organismus, seine Stoffwechselabfälle vollständig zu beseitigen? Und wieso wirkt die Stoffwechselstörung gerade im Sinne der Zellvermehrung? Teleologisch lässt sich die letztere Frage ganz wohl beantworten, wie der Verf. zeigt, da im allgemeinen ein Vorteil im Kampfe ums Dasein dabei herausspringt; kausal ist dagegen noch keine Aufklärung vorhanden. *W. O.*

Kurze Grundzüge der Ernährungstherapie auf Grund der Energiespannung der Nahrung von M. Bircher-Benner. IV u. 60 S. Berlin, O. Salle 1903. Preis M. 1.—.

Der Verf. hat sich eine energetische Ernährungstheorie zurechtgelegt, auf welche gestützt er anscheinend günstige Heilerfolge in grosser Zahl erzielt hat. Sie beruht auf folgender Überlegung. Durch die Umwandlung der Sonnenenergie bilden die Pflanzen organische Stoffe hohen (Reduktions-)Potentials, und alle Umwandlungen, welche diese Stoffe für sich erfahren, können nur zur Erniedrigung des Potentials, gemäss dem zweiten Hauptsatze, führen. Folglich wird die Pflanze in möglichst unverändertem Zustande die als Nahrung wertvollsten Stoffe höchsten Potentials enthalten, und alle Veränderungen, welche diese Stoffe erfahren, werden zunehmend absinkende Potentiale und folglich Verminderung des Nährwertes zur Folge haben. Hieraus ergibt sich eine auf Anwendung von „Akkumulatoren erster (allenfalls zweiter) Art", d. h. möglichst unveränderter Pflanzennährstoffe beruhende Therapie von Ernährungskrankheiten, deren Einzelheiten der Verf. in sehr überzeugender Art darlegt.

Ohne die praktischen Ergebnisse des Verf. in Zweifel ziehen zu wollen, muss der Berichterstatter doch auf eine Lücke in der theoretischen Grundlage hinweisen, welche ausgefüllt werden muss, ehe von einer genügenden Theorie die Rede sein kann. Es ist stillschweigend angenommen worden, dass das gesamte Absinken des chemischen Potentials durch freiwillige Änderungen, das nicht in Zweifel zu ziehen ist, auch ein entsprechendes Absinken bei jedem der beteiligten

Stoffe notwendig mit sich bringt. Dies ist aber nicht der Fall. Wie ich vor einigen Jahren allgemein gezeigt habe, wird durch die Koppelung der Reaktionen, d. h. die gleichzeitige Entstehung mehrerer Stoffe aus gegebenen Ausgangsstoffen, die Bildung von Stoffen höhern Potentials als die Ausgangsstoffe haben, ermöglicht. Denn der zweite Hauptsatz verlangt nur, dass die gesamte freie Energie auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung kleiner ist, als auf der linken. Entstehen nun z. B. zwei Stoffe, von denen einer einen grössern Potentialfall bedingt, so kann der des andern auf Kosten dieses Abfalls gestiegen sein. Hierauf beruht z. B. die Bildung des Ozons aus Luftsauerstoff bei der Oxydation des Phosphors.

Diese Darlegung ist hier wiederholt etwas ausführlicher gegeben, weil bereits wiederholt (z. B. bei der Erörterung der Wirkungsart von Katalysatoren) von biologischer Seite diese Möglichkeiten übersehen worden sind, was dann zu falschen Schlüssen geführt hat. *W. O.*

On the Spectra of Ignited Gases and Vapours by Dr. I. W. Hittorf and Dr. J. Plücker. Neudruck, veranstaltet zum 80. Geburtstage Wilhelm Hittorfs Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. 5.—.

Nachdem alle Ehren erschöpft schienen, mit denen die wissenschaftliche Welt dem grossen, so spät zur allgemeinen Anerkennung gelangten Forscher das allgemeine Durchdringen seiner einst mit Hohn und Zorn verfolgten Lehren bezeugen konnte, und nachdem der Jubilar selbst jede persönliche Anteilnahme an einer Feier seines bevorstehenden achtzigsten Geburtstages abgelehnt hatte, ist in dem Kreise der ihm näher stehenden Freunde und Fachgenossen der Gedanke entstanden, durch den Wiederabdruck der vorliegenden wichtigen und doch sehr wenig bekannt gewordenen Schrift dem deutschen Publikum auch diese Seite seiner originalen und tiefgreifenden Arbeit nahe zu bringen. Eingeleitet ist der Abdruck, der übrigens den ursprünglichen englischen Text bringt, durch eine kurze Schilderung des Lebensganges Hittorfs aus der Feder seines Nachfolgers Heydweiller. *W. O.*

Contribution à l'étude de la polarisation des électrodes. Thèse presentée à la Faculté des Sciences de Paris par E. Rothé. 207 S. Paris, Gauthier-Villars 1904.

Der Verfasser gibt die nachstehende Zusammenstellung seiner sehr ausgedehnten und fleissigen Arbeit.

„Die verschiedenen Methoden, welche ich bei meiner Arbeit angewendet habe, nämlich die galvanometrische und die des Oszillographen, haben übereinstimmend mich zu dem Schlusse geführt, dass zwischen der Polarisation und der Elektrolyse Kontinuität besteht. Ferner haben sich zwischen der anodischen und der kathodischen Polarisation sehr grosse Dissymmetrien ergeben; es erscheint nahezu unmöglich, alle diese verschiedenen Tatsachen durch die allzu einfache Theorie der Doppelschichten zu erklären.

Dagegen kann man sich von den Erscheinungen der Polarisation ein nach meiner Ansicht viel passenderes Bild machen, wenn man einerseits annimmt, dass, entsprechend der Ionentheorie, bereits bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften sich die Ionen an den Elektroden ablagern, und dass anderseits gemäss Ber-

thelot und Bouty während der Polarisation, vor der sichtbaren Elektrolyse, an den Elektroden wahre chemische Verbindungen entstehen können. Nachstehendes Bild gestattet dann, die Gesamtheit der Erscheinungen darzustellen.

In Übereinstimmung mit der Ionentheorie nehmen wir an, dass in dem Augenblicke, wo ein Potentialunterschied zwischen den Elektroden eines Voltameters (die aus einem andern Metall als das Kation bestehen sollen) hergestellt wird, die Ionen sich an den Elektroden sammeln. Nimmt man an, dass an der Berührungsstelle jeder Elektrode mit dem Elektrolyt eine Doppelschicht bereits besteht, so wird diese hierbei geändert werden. Die erste Wirkung des durchgehenden Stromes besteht somit in einer Änderung der Doppelschicht, welches übrigens deren Ursprung und Beschaffenheit sei; die entsprechende Elektrizitätsmenge ist der Oberfläche proportional; es besteht somit zunächst eine Oberflächenwirkung.

Dieser Wirkung darf man, wenigstens teilweise, den ersten Teil der Polarisationskurve zuschreiben, welche die Stromstärke als Funktion der Zeit darstellt.

Im übrigen ist aber der Vorgang verwickelter; wir nehmen mit Berthelot und Bouty an, dass es keine im eigentlichen Sinne unangreifbare oder für die Produkte der Elektrolyse nicht durchlässige Elektrode gibt; diese bilden daher mit den Elektroden Verbindungen oder einfach Lösungen. In allen Fällen dringen die Ionen ins Innere der Elektroden, indem sie ihre Ladungen verlieren, und werden durch neue ersetzt, um die Polarisation zu erhalten. Der Strom, welcher zur Kompensation dieser Depolarisation dient, ist eine Funktion des Volumens.

Dieser Volumenwirkung hat man den hauptsächlichen Teil der Polarisationskurve zuzuschreiben. Für eine gegebene elektromotorische Kraft ist dieser Teil um so ausgedehnter, je grösser die Konzentration der Ionen in der Lösung, und je adsorbierender die Elektrode ist.

Diese Volumenwirkung lässt sich nicht anders erklären, als durch die Bildung von Verbindungen oder Lösungen. Dagegen ist eine derartige Annahme nicht erforderlich, um die Oberflächenwirkung der Elektroden zu erklären. Es scheint indessen wahrscheinlich, ohne dass man es behaupten dürfte, dass sich Diffusionswirkungen ausbilden, sowie der Strom durchgeht, und dass der erste Teil der Polarisationskurven gleichzeitig von der Oberflächen-, wie von der Volumenwirkung abhängig ist.

Auf die Volumenwirkung lässt sich ferner die „vorzeitige“ oder „scheinbare“ Elektrolyse des angesäuerten Wassers zwischen Platinelektroden zurückführen: die Gase entwickeln sich allein an der einen Elektrode, während die andere sich sättigt, und zwar bei einer elektromotorischen Kraft, welche zwar die Entstehung sekundärer Reaktionen, nicht aber die dauernde Elektrolyse ermöglicht. Daraus ergibt sich der wichtige Schluss, dass bei einer Messung der Polarisationskapazität unter der Wirkung einigermassen grösserer elektromotorischer Kräfte man die Polarisation der grössern Platte nicht vernachlässigen darf; gerade wegen ihrer Grösse besteht der Strom noch fort, wenn auch die kleine Platte bereits vollständig polarisiert ist.

In der Volumenwirkung findet man ferner die Erklärung der Rückstände, welche erst nach sehr langer Zeit verschwinden; daher erweist sich die Polarisationskapazität eines Voltameters abhängig nicht nur von der Grösse der Elektroden, sondern auch von ihrem vorhergegangenen Zustande und der Dauer des Kurzschlusses. Indessen kann man die Kapazität doch vollständig definieren, wenn

man polarisierende Kreisprozesse ausführt, welche nach einer bestimmten Anzahl von Operationen einen Grenzzustand zu erreichen gestatten.

Hieraus ergibt sich, dass man die Analogie zwischen einem polarisierten Voltameter und einem Kondensator nicht zu weit treiben darf; allerdings darf die Oberflächenwirkung mit der Ladung eines Kondensators verglichen werden, mit dem Unterschiede, dass die Ionen vermöge ihrer Ladung die Doppelschicht verändern. Hier hört indessen die Analogie auf. Die Volumenwirkung macht es nötig, das Voltameter auch mit einer wahren sekundären Säule in Parallele zu setzen.

Somit ist ein Voltameter in gewissem Sinne äquivalent mit einem Kondensator, der mit einem Akkumulator verbunden ist (Bouty). Jeder Strom würde nach der Ladung aufhören, wenn nicht die Diffusion der Ionen im Elektrolyt oder die ihrer sekundären Produkte stattfände, welche in der Folge der Sitz des Reststromes ist. Das Studium des Reststromes kommt sonach auf das Studium der Diffusion zurück (Cottrell, 42, 385. Grassi, 44, 460).

Der Oszillograph, der mir ein sehr wertvolles Mittel zur Untersuchung und Analyse von Erscheinungen gewesen ist, deren Dauer sich auf einige Tausendstel Sekunden beschränkt, wird bei eingehenderm Studium ein tieferes Eindringen in die elektrischen Erscheinungen kurzer Dauer gestatten, welche bisher für den Versuch fast unzugänglich waren (vgl. indessen Helmholtz, Bernstein, Ref.). Nach dieser Methode ist die Untersuchung der Bildung von Legierungen und Amalgamen zwischen Metallsalzlösungen und festen, bzw. Quecksilberelektroden unternommen worden. Ebenso gibt sie Auskunft über die Elektrolyse mit Wechselströmen.

Gelegentlich ist die elektromotorische Kraft für die dauernde und sichtbare Elektrolyse der Lösungen von Schwefelsäure und Salzsäure verschiedener Konzentration zwischen Elektroden von Platin und Quecksilber untersucht worden; ebenso wurden die elektromotorischen Kräfte bestimmt, welche dem Maximum der Oberflächenspannung derselben Lösungen nach Sättigung mit Merkurosalz entsprechen, wobei vermutlich eine grössere Genauigkeit als bisher erreicht worden ist.

Endlich ist durch unmittelbare Versuche gezeigt worden, dass die allgemein angenommene Zahl von 0·97 Volt für die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende elektromotorische Kraft von Quecksilber in Berührung mit angesäuertem Wasser, die als Ausgangspunkt verschiedener Messungen gedient hat, sich nicht auf reine Schwefelsäure bezieht, sondern auf eine an Merkurosalz gesättigte Lösung."

Überblickt man die Gesamtheit dieser Ergebnisse, so wird man allerdings gewahr, dass sie nicht erheblich über das hinausführen, was im Lager der ältern „Ionier" bereits seit einiger Zeit erreicht ist. Als wichtiger Faktor, der hier bereits Aufmerksamkeit gefunden hat, ist die Frage in Betracht zu ziehen, mit welcher Geschwindigkeit die verschiedenen chemischen Reaktionen sekundärer Natur an den Elektroden vor sich gehen. Hier liegen bereits Beobachtungen und Messungen vor, die keinen Zweifel darüber lassen, in welcher fundamentalen Weise dieser Faktor den Erfolg beeinflusst. *W. O.*

Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen.

Von

Bernhard Schapire.

Das elektrische Leitvermögen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid in Alkohol-Wassergemischen ist von Stephan[1]), Arrhenius[2]), Wakeman[3]), Hantzsch[4]) und Hans Wolff[5]) gemessen worden, ausserdem haben andere Alkalisalze R. Lenz[6]), Holland[7]), Nils Strindberg[8]), Walker und Hambly[9]) und Cohen[10]) untersucht. Ihre Messungen sind noch auf die alten Quecksilbereinheiten bezogen, und die Lösungen mitunter recht konzentriert. In allerneuester Zeit erschien eine Arbeit von Roth[11]): „Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen". Der Verfasser hat die Leitfähigkeit des in 8% - und 20-30%igem Äthylalkohol aufgelösten Kaliumchlorids im Anschluss an die Bestimmungen der Überführungszahl von Hornbostel gemessen und ist dabei zu sehr interessanten Schlüssen gelangt, auf welche ich im Laufe meiner Arbeit näher eingehen werde.

Die nachstehenden Untersuchungen habe ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. H. Jahn, unternommen; sie bilden eine Fortsetzung der Rothschen Arbeit und haben den Zweck, festzustellen, wie die elektrische Leitfähigkeit von Natriumchlorid und Kaliumchlorid durch Zusatz von Äthylalkohol beeinflusst wird.

1. Material.

Das Kaliumchlorid wurde als *KCl puriss.* von C. A. F. Kahlbaum bezogen, mit Chlor und Salzsäure behandelt und nach zweimaligem Umkristallisieren getrocknet, geglüht und analysiert.

---

[1]) Wied. Ann. (N. F.) **17**, 673—701 (1882). [2]) Wied. Ann. **9**, 487—511 (1892). [3]) Wied. Ann. **11**, 49—74 (1893). [4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 332—340 (1900). [5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 117—119 (1902). [6]) Beibl. Wied. Ann. **7**, 399—406 (1883). [7]) Wied. Ann. **50**, 261—292 (1893). [8]) Wied. Ann. **14**, 161—162 (1894). [9]) Journ. Chem. Soc. **71**, 61—72 (1897). [10]) Journ. Chem. Soc. **25**, 1—45 (1898). [11]) Diese Zeitschr. **42**, 2 (1902).

Das Natriumchlorid wurde gleichfalls vor der Benutzung gereinigt. Zu diesem Zwecke wurde in eine filtrierte gesättigte Chlornatriumlösung Salzsäure so lange eingeleitet, bis sich keine erhebliche Salzabscheidung mehr zeigte. Das so erhaltene Chlornatrium wurde durch Absaugen an der Luftpumpe und mehrmaliges Waschen mit absol. Alkohol von der Mutterlauge befreit. Um die letzten Spuren von Wasser und Alkohol zu entfernen, wurde das Salz getrocknet und hierauf schwach geglüht.

Die qualitative Analyse ergab, dass beide Salze magnesia- und bromfrei waren. Die quantitative Analyse führte zu folgenden Werten:

I.	0·5598 g *KCl*	1·0761 g *AgCl*	*Cl* = 47·52%
II.	0·6873 g *KCl*	1·3194 g *AgCl*	*Cl* = 47·46
III.	1·1176 g *KCl*	1·3064 g K_2SO_4	*K* = 52·47

KCl ber.:	gef. (Mittel):
Cl = 47·52%	*Cl* = 47·49%
K = 52·48	*K* = 52·47
100·00%	99·96%

I.	0·5260 g *NaCl*	1·2871 g *AgCl*	*Cl* = 60·50%
II.	0·5509 g *NaCl*	1·3503 g *AgCl*	*Cl* = 60·60
III.	0·9164 g *NaCl*	1·1123 g Na_2SO_4	*Na* = 39·37

NaCl ber.:	gef. (Mittel):
Cl = 60·59%	*Cl* = 60·55%
Na = 39·41	*Na* = 39·37
100·00%	99·92%

Diese Zahlen entsprechen dem molekularen Verhältnis von

$$Cl : Na = 1{\cdot}0002 : 1$$
$$Cl : K = 1 : 1{\cdot}0006.$$

Das Präparat kann also als vollkommen rein angesehen werden.

2. Lösungen und Analysen.

Die Alkohollösungen wurden aus dem 99·7%igen Äthylalkohol absol. der Firma C. A. Kahlbaum, Berlin, nach Volumen hergestellt. Der absol. Alkohol wurde in Messkolben von 100, 200, 250, 300 und 400 ccm Inhalt in einem 25 Liter fassenden Wasserbade mit Rührvorrichtung, in welchem ein in $^1/_{10}^0$ geteiltes Thermometer sich befand, 15—20 Minuten genau auf 18° gehalten. Nachdem das Volumen des Alkohols konstant geworden, und derselbe bis zur Marke richtig gestellt, wurde er quantitativ in einen Literkolben gespült und daselbst unter kräftigem Umschütteln mit aqua destill., dessen Leitvermögen vorher bei 18° sorgfältig bestimmt worden war, bis zur Marke aufgefüllt. Wegen der dabei auftretenden Erwärmung und Kontraktion mussten die Gemische im Wasserbade bei derselben Temperatur eingestellt werden. Die verdünnten Lösungen wurden $^1/_2$ Stunde, die konzentrierten $^3/_4$ Stunden im

Bade gehalten. Für jede Versuchsreihe wurden zwei Alkohol-Wassergemische auf diese Weise hergestellt, und zwar acht Liter für die Konzentrationen $^1/_{30}$—$^1/_{600}$ und drei Liter für die $^1/_{90}$- und $^1/_{900}$-norm. Lösung.

Die Gemische von gleichem Alkoholgehalte wurden in eine grosse mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche zusammengegossen. Um einer etwaigen Verdunstung des Alkohols vorzubeugen, war auf den Hals der Flasche eine Glaskappe aufgeschliffen. Dieser Flasche wurde eine Durchschnittsprobe entnommen und das spez. Gewicht derselben bei zwei Temperaturen (15 und 20°) sorgfältig bestimmt, so dass der Prozentgehalt des Alkohols aus zwei unabhängigen Gewichtsbestimmungen nach den Tabellen von Mendelejeff für 15 und 20° abgeleitet wurde. Von den beiden resultierenden Werten wurde der Mittelwert genommen. Zu diesem Zwecke benutzte ich ein wiederholt ausgewogenes Pyknometer von Sprengel-Rimbach[1]), dessen Ausdehnungskoeffizient 0·0000235 betrug. Für das spez. Gewicht des Wassers wurden die Werte von Thiessen, Scheel und Marek verwendet.

Die Verdünnung der Lösungen wurde im Gegensatz zu andern Forschern, wie Walker, Hambly, Cohen, Holland, nicht im Widerstandsgefässe vorgenommen, da das Pipettieren auch bei grösster Vorsicht doch gewisse Ungenauigkeiten mit sich bringt. Die konzentrierten Lösungen $^1/_{30}$, $^1/_{60}$, $^1/_{90}$ wurden in jeder Versuchsreihe durch Auflösung des berechneten Grammäquivalentes dargestellt, die andern durch Verdünnung nach Volumen aus diesen, wobei stets die gleiche Reihenfolge beobachtet wurde, und zwar $^1/_{300}$ aus der $^1/_{30}$; $^1/_{600}$ und $^1/_{120}$ aus der $^1/_{60}$ und $^1/_{900}$ aus der $^1/_{90}$-norm. Lösung.

Die Verdünnung erfolgte in sorgfältig ausgewogenen Messkolben, die bei genau 18° $^1/_2$ Stunde im Wasserbade gehalten wurden. Bis zur $^1/_{120}$-norm. (in der 10 volum-%igen *NaCl*-Lösung bis zur $^1/_{180}$-norm.) wurden die Lösungen zwei und auch mehrere Male analysiert. Die genaue Normalität liess sich aus den durch die Analyse und die Dichtebestimmungen gegebenen Zahlen berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den auf diesem Wege gefundenen Werten von V und denen durch die Verdünnung erhaltenen war eine befriedigende. Das spez. Gewicht sämtlicher Lösungen wurde bei 18° bestimmt.

Auch die zur Kapazitätsstellung angewandten $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm. *KCl*-Lösungen wurden analysiert und die selten auftretenden Abweichungen von der genauen Normalität bei der Rechnung berücksichtigt.

Wo in den Tabellen für V zwei Werte angegeben sind, ist der eine aus der direkten Analyse, der andere aus der Verdünnung berechnet.

[1]) Abbildung siehe Diese Zeitschr. **34**, 91 (1900).

Bei den verdünntesten Lösungen sind dagegen die Werte nur aus der Verdünnung nach Volumen erhalten worden.

Sämtliche Analysen wurden nach der Volhardschen Titriermethode ausgeführt. Aus den abgewogenen Flüssigkeitsmengen wurde der Alkohol durch fast vollständiges Eindampfen vertrieben. Da die Konzentration der Lösungen eine geringe ist, so wurde eine grössere Menge Lösung zu der Analyse verwendet.

3. Widerstandsgefässe.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in zwei Arten von Widerstandsgefässen vorgenommen.

Die Leitfähigkeit des Wassers und des Lösungsmittels wurde im Arrheniusschen Widerstandsgefässe bestimmt, weil dasselbe eine möglichst kleine Kapazität (0,053) besitzt, und dadurch das Arbeiten mit allzu hohen Widerständen vermieden werden konnte. Die Kontakte des Gefässes wurden mittels Kupferbügeln hergestellt, die in die Klemmen des Ebonitdeckels eingeschraubt waren und in Quecksilbernäpfe tauchten.

Die Messungen der Lösungen wurden in kleinen Gefässen nach F. Kohlrausch[1]) vorgenommen. Die Elektroden waren an Platindrähte geschweisst, die dadurch isoliert wurden, dass man feinsten Kautschukschlauch über die Drähte gezogen hatte, der mittels Wachskolophoniumkitt am Glase beziehungsweise am Draht festgeklebt und mit Asphaltlack überzogen worden war. Da die Elektrodendrähte innerhalb des Gefässes vollkommen frei liegen, also, wenn sich Lösung zwischen ihnen befindet, auch noch als Elektroden wirken, müssen sie, damit man eine konstante Kapazität bekommt, immer gleich weit in die Lösung tauchen. Dies wurde dadurch bewirkt, dass man die Gefässe stets bis zu einer bestimmten Marke auffüllte. Um den Gasdruck in den Gefässen aufzuheben, war in den Schliffen der Thermometer je eine Kapillarrille angebracht.

Die in den Gefässen eingeschliffenen in $^1/_5{}^0$ geteilten Thermometer und das in $^1/_{10}{}^0$ geteilte Badthermometer waren verglichen mit einem korrigierten Normalthermometer aus Jenenser Glas. Die Korrektur für den herausragenden Faden konnte vernachlässigt werden.

Ehe irgendwelche Bestimmungen ausgeführt wurden, wurden die Elektroden gut platiniert.

4. Messmethode.

Die benutzte Brücke war ein Hartmann-Braunsches Präzisionsinstrument mit den Vergleichswiderständen 1, 10, 50, 100, 500 und

[1]) Abbildung siehe Diese Zeitschr. 44, 20 (1903).

100 Ohm. Durch öfteres Kommutieren des zu messenden und des Vergleichswiderstandes wurde festgestellt, dass der Messdraht besonders in der Mitte vollkommen symmetrisch war. Die meisten Messungen, soweit es sich nicht um die verdünntesten Lösungen handelte, wurden in der Mitte des Drahtes etwa zwischen 0·497—0·503 vorgenommen. Ein zweiter Stöpselrheostat von Hartmann und Braun, welcher je nach Bedarf in den einen oder andern Stromkreis geschaltet wurde, ermöglichte eine genaue Abgleichung der Widerstände. Der Widerstand der Zuleitungen (etwa 0·14 Ω) war für jede Schaltung sorgfältig ermittelt worden. Als Stromerreger diente ein Grove-Element. Der benutzte Strom war so schwach, dass der Einfluss der Stromwärme kaum 0·02—0·03° während der Messung betrug.

Alle Versuche wurden bei drei Temperaturen (17°, 18° und 19°) ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient, dessen Kenntnis an sich von Interesse ist, wurde aus Messungen bei 17° und 19° abgeleitet. Das Leitvermögen jeder Lösung wurde in jedem Gefässe stets zweimal bei allen drei angegebenen Temperaturen wiederholt, wobei die Messungen einmal bei aufsteigender Temperatur, das andere Mal bei absteigender Temperatur ausgeführt wurden. Jeder Versuch dauerte ungefähr zwei Stunden.

Das Leitvermögen der wässerigen Alkohollösungen stieg pro Tag um etwa 2% an. Es wurde daher vor und nach jedem Versuche gemessen und das Mittel vom Leitvermögen der Lösung abgezogen, wobei stillschweigend vorausgesetzt wird, dass das Lösungsmittel der Lösung durch Oxydation usw. die gleiche Zunahme des Leitvermögens, wie das reine Lösungsmittel (in der grossen Sammelflasche) erfährt. Da es sich indes hier um eine Grösse zweiter Ordnung handelt, so ist diese Annahme berechtigt, ohne dass der Grad der Genauigkeit darunter leidet. Ich ging mit der Verdünnung nur so weit, dass das abzuziehende Leitvermögen des Lösungsmittels 1—1·25% des zu messenden Leitvermögens betrug. Dies war bei $V = 900$ der Fall und konnte dadurch erreicht werden, dass Alkohollösung und Verdünnung am selben Tage hergestellt und gemessen wurden. Der zu messende Widerstand wurde stets mit fünf verschiedenen Widerständen verglichen, wobei jedesmal drei Einstellungen beobachtet wurden; die einzelnen Einstellungen differierten kaum voneinander. Das Mittel aus all diesen Bestimmungen wurde der Rechnung zugrunde gelegt. Die Ablesungen an den Thermometern erfolgten mittels Lupe und wurden stets vor und nach jeder Messung vorgenommen. Das Mittel beider Temperaturen, korrigiert mit Rücksicht auf die konstanten Abweichungen der Thermometer, wurden in Rechnung gebracht.

Sämtliche Messungen sind in reziproken Ohms ausgedrückt.

5. Bestimmung der Widerstandskapazität.

Die Widerstandskapazität der Gefässe wurde mittels zweier Normallösungen, einer $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung und einer $^1/_{100}$-norm. KCl-Lösung bestimmt. Das Salz wurde stets vor dem Gebrauche geglüht und alsdann durch Auflösen des genauen erforderlichen Normalgewichtes in sorgfältig ausgewogenem 1000 ccm-Messkolben bei genau 18° hergestellt. Das zur Bereitung der Lösungen verwendete destillierte Wasser war von C. F. A. Kahlbaum, Berlin, und hatte im Mittel ein Leitvermögen von $1{\cdot}25.10^{-6}$ bei 18°, welches bei der Berechnung der Kapazität in Abzug gebracht wurde. Bei der ersten Versuchsreihe meiner Untersuchungen wurde die Kapazität mehrere Male gemessen; nachdem sie sich aber als ziemlich konstant erwiesen hatte, stellte ich die Kapazitätsbestimmung nur vor und nach jeder Versuchsreihe an, und zwar direkt vor der Leitfähigkeitsbestimmung der $^1/_{900}$-norm. Lösung, da hier kleine Versuchsfehler zu grossen Irrtümern führen können.

Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde, wie ich schon bereits erwähnt habe, in zwei Gefässen bestimmt, welche wir in Zukunft mit Gefäss I und Gefäss II bezeichnen wollen. Die von Kohlrausch[1]) angegebenen Leitfähigkeiten von $\varkappa_{17}\,10^{10} = 2345$, $\varkappa_{18}\,10^{10} = 2397$, $\varkappa_{19}\,10^{10} = 2449$ für $^1/_{50}$-norm. KCl und $\varkappa_{17}\,10^{10} = 1199$, $\varkappa_{18}\,10^{10} = 1225$ und $\varkappa_{19}\,10^{10} = 1251$ für $^1/_{100}$-norm. KCl sind der Berechnung zugrunde gelegt.

Die folgende Tabelle zeigt die Änderung der Widerstandskapazität der Gefässe während meiner Untersuchungen.

Tabelle 1.

Datum	Gefäss	Kapazität $\frac{l}{q} = \varkappa w$	Gefäss	Kapazität $\frac{l}{q} = \varkappa w$
25. November 1902	I.	0·21778	II.	0·17192
20. Dezember „		0·21796		0·17198
26. Januar 1903		0·21778		0·17202
12. Februar „		0·21797		0·17199
23. „ „		0·21782		0·17190
10. März „		0·21784		0·17200
19. „ „		0·21793		0·17204
26. „ „		0·21806		0·17207

Wir sehen, dass die Änderung von Fall zu Fall bei beiden Gefässen unter 0·10% liegt, und dass die grössten Schwankungen nur wenig über 0·10% betragen.

[1]) Wied. Ann. 26, 160 (1885).

6. Resultate.

Tabelle 2. 7·985 % Äthylalkohol (10 Volumen-%).

% Alkohol	% NaCl	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechn. auf 7·985 %
7·986	0·19890	0·98666	29·819	1·88	17° 0·0024109	24056	2·56 %	73·67	73·68
	0·19876				18 0·0024733	24680			
	0·19883				19 0·0025372	25321			
7·986	0·098772	0·98615	60·049	1·42	17° 0·0012332	12340	2·61	76·07	76·08
	0·098845				18 0·0012665	12667			
	0·098808				19 0·0012996	13007			
7·983	0·065194	0·98572	91·066	1·59	17° 0·00082791	82883	2·63	77·44	77·43
	0·065142				18 0·00085011	85063			
	0·065168				19 0·00087236	87300			
7·986	0·049353	0·98559	120·310	1·64	17° 0·00063220	63281	2·62	78·06	78·07
	0·049317		120·115		18 0·00064908	64962			
	0·049335		120·212		19 0·00066597	66664			
7·983	0·032596	0·98545	182·083	1·63	17° 0·00042335	42325	2·63	79·22	79·21
			182·157		18 0·00043526	43478			
			182·120		19 0·00044664	44621			
7·986	—	0·98533	600·328	1·76	17° 0·00013161	13170	2·65	81·18	81·19
					18 0·00013522	13531			
					19 0·00013878	13894			
7·983	—	0·98526	910·394	1·60	17° 0·000087452	87446	2·67	81·79	81·78
					18 0·000089859	89844			
					19 0·000092296	92261			

Für die Umrechnung aller Werte auf 7·985 % Alkohol wurde, da die Korrektur klein ist, $\frac{\Lambda_{H_2O} - \Lambda_{Alk.}}{\%\ Alk.}$ konstant gesetzt.

Tabelle 3.

16·180 % Äthylalkohol (20 Volumen-%).

% Alkohol	% *NaCl*	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechn. auf 16·180 %
16·176	0·19778 0·19768 0·19773	0·97579	30·320	1·20	17° 0·0017929 18 0·0018479 19 0·0019039	17930 18493 19051	3·03 %	56·05	56·03
16·176	0·098854 0·098908 0·098881	0·97495	60·682	1·15	17° 0·00092891 18 0·00095806 19 0·00098728	92954 95882 98806	3·05	58·16	58·15
16·184	0·066368 0·066434 0·066401	0·97478	90·380	1·51	17° 0·00063434 18 0·00065450 19 0·00067462	63518 65530 67548	3·08	59·19	59·21
16·176	0·049321 0·049355 0·049338	0·97458	121·675 121·663 121·669	1·30	17° 0·00047756 18 0·00049273 19 0·00050795	47719 49235 50756	3·09	59·93	59·92
16·176	—	0·97454	303·108	1·40	17° 0·00019731 18 0·00020356 19 0·00020978	19707 20332 20952	3·08	61·66	61·65
16·176	—	0·97434	606·652	1·10	17° 0·00009995 18 0·00010316 19 0·00010637	10010 10318 10652	3·11	62·62	62·61
16·184	—	0·97428	903·556	1·02	17° 0·000067592 18 0·000069823 19 0·000072054	67651 69893 72126	3·19	63·12	63·13

Für die Umrechnung auf 16·180 % Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{\text{Alk.}} - \Lambda_{\text{Alk.}^{\text{I}}}}{\%\ \text{Alk.}^{\text{I}} - \%\ \text{Alk.}} = \text{konst.}$ gesetzt. $\text{Alk.}^{\text{I}} = 7{\cdot}985\ \%$.

Für die Umrechnung auf 16·180 % Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.}^{I}}{\%\ Alk.^{I} - \%\ Alk.}$ = konst. gesetzt. $Alk.^{I} = 7{\cdot}985\ \%$.

Tabelle 4.

20·350 % Äthylalkohol (25 Volumen-%).

% Alkohol	% *NaCl*	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^{6} \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechn. auf 20·350 %
20·317	0·20037 0·20025 0·20031	0·97058	30·089	0·95	17° 0·0015875 18 0·0016382 19 0·0016889	15886 16393 16901	3·10 %	49·31	49·26
20·317	0·099957 0·099889 0·099923	0·96988	60·352	0·82	17° 0·00081949 18 0·00084854 19 0·00087210	82011 84645 87277	3·11	51·32	51·27
20·383	0·066731 0·066785 0·066743	0·96959	90·369	0·84	17° 0·00055957 18 0·00057762 19 0·00059567	56001 57810 59619	3·13	52·22	52·27
20·317	0·049732 0·049748 0·049740	0·96945	121·321 121·315 121·318	0·90	17° 0·00042260 18 0·00043637 19 0·00045011	42293 43671 45059	3·15	52·96	52·91
20·317	—	0·96925	300·702	1·21	17° 0·00017517 18 0·00018083 19 0·00018648	17535 18097 18663	3·13	54·40	54·35
20·317	—	0·96914	606·344	0·67	17° 0·000088406 18 0·000091336 19 0·000094227	88484 91398 94310	3·19	55·40	55·35
20·383	—	0·96905	903·439	0·77	17° 0·000059589 18 0·000061549 19 0·000063509	59636 61603 63570	3·20	55·63	55·68

Für die Umrechnung auf 20·350 % Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.}^{II}}{\%\ Alk.^{II} - \%\ Alk.}$ = konst. gesetzt. $Alk.^{II} = 16{\cdot}180\ \%$.

Tabelle 5.

24·567 % Äthylalkohol (30 Volumen-%).

% Alkohol	% *NaCl*	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechn. auf 24·567 %
	0·20175				17° 0·0014647	14661			
24·562	0·20178	0·96479	30·019	0·85	18 0·0015126	15140	3·17 %	45·46	45·45
	0·20181				19 0·0015605	15614			
	0·10159				17° 0·00076206	76278			
24·562	0·10167	0·96419	59·649	0·77	18 0·00078728	78794	3·17	46·98	46·97
	0·10163				19 0·00081219	81293			
	0·067609				17° 0·00051393	51446			
24·573	0·067531	0·96398	98·735	0·79	18 0·00053088	53136	3·19	47·65	47·66
	0·067570				19 0·00054778	54833			
	0·050763		119·483		17° 0·00039071	39083			
24·562	0·050809	0·96378	119·349	0·81	18 0·00040352	40378	3·20	48·20	48·19
	0·050786		119·416		19 0·00041641	41670			
					17° 0·00015930	15944			
24·562	—	0·96352	300·085	0·82	18 0·00015451	16474	3·22	49·46	49·47
					19 0·00016990	17005			
					17° 0·000081278	81351			
24·562	—	0·96346	596·260	0·74	18 0·000083996	84073	3·24	50·15	50·16
					19 0·000086715	86797			
					17° 0·000054414	54477			
24·573	—	0·96338	897·010	0·80	18 0·000056259	56315	3·27	50·52	50·51
					19 0·000058106	58156			

Für die Umrechnung auf 24·567 % Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{\text{Alk.}} - \Lambda_{\text{Alk.}^{III}}}{\%\,\text{Alk.}^{III} - \%\,\text{Alk.}} = \text{konst}$ gesetzt. $\text{Alk.}^{III} = 20{\cdot}350\,\%$.

Für die Umrechnung auf 24·567 % Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.}^{III}}{\%\,Alk.^{III} - \%\,Alk.} = konst$ gesetzt. $Alk.^{III} = 20{\cdot}350\,\%$.

Tabelle 6.

33·235 % Äthylalkohol (40 Volumen-%).

% Alkohol	% *NaCl*	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechn. auf 33·235 %
33·223	0·20186 0·20204 0·20195	0·95107	30·431	0·67	17° 0·0012072 18 0·0012497 19 0·0012916	12083 12503 12915	3·36 %	38·04	38·03
33·223	0·10304 0·10316 0·10310	0·95072	59·632	0·63	17° 0·00063580 18 0·00065771 19 0·00067976	63654 65835 68041	3·35	39·24	39·23
33·246	0·068530 0·068592 0·068561	0·95013	89·727	0·57	17° 0·00042742 18 0·00044229 19 0·00045717	42756 44261 45758	3·38	39·76	39·77
33·223	0·051699 0·051655 0·051677	0·94993	119·268 119·140 119·204	0·70	17° 0·00032540 18 0·00033682 19 0·00034866	32557 33718 34865	3·40	40·17	40·16
33·223	—	0·94977	304·194	0·65	17° 0·00013064 18 0·00013527 19 0·00013983	13079 13541 13995	3·42	41·17	41·16
33·223	—	0·94967	596·092	0·61	17° 0·000067597 18 0·000069998 19 0·000072413	67666 70082 72490	3·45	41·76	41·75
33·246	—	0·94961	896·932	0·55	17° 0·000045158 18 0·000046771 19 0·000048396	45180 46793 48417	3·47	41·96	41·95

Für die Umrechnung auf 33·235 % Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.}^{IV}}{\%\,Alk. - \%\,Alk.^{IV}} = konst.$ gesetzt. $Alk.^{IV} = 24{\cdot}567\,\%$.

Tabelle 7.

16·280% Äthylalkohol (20 Volumen-%).

% Alkohol	% *KCl*	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{19}	Umgerechn. auf 16·280%
16·300	0·25438 0·25432 0·25435	0·97595	30·053	0·77	17° 0·0022010 18 0·0022701 19 0·0023389	22032 22720 23414	3·05%	68·39	68·44
16·300	0·12783 0·12791 0·12787	0·97512	59·830	0·75	17° 0·0011319 18 0·0011681 19 0·0012035	11333 11688 12046	3·06	70·04	70·09
16·261	0·084390 0·084494 0·084442	0·97479	90·629	0·81	17° 0·00075962 18 0·00078355 19 0·00080773	76035 78437 80926	3·07	71·05	71·00
16·300	0·063861 0·063915 0·063888	0·97471	119·665 119·795 119·730	0·74	17° 0·00057799 17 0·00059646 18 0·00061491	57848 59688 61538	3·10	71·44	71·49
16·300	—	0·97451	304·451	0·79	17° 0·00023387 18 0·00024158 19 0·00024902	23401 24164 24915	3·12	72·96	73·01
16·300	—	0·97436	598·102	0·71	17° 0·00011900 18 0·00012289 19 0·00012674	11912 12297 12688	3·17	73·87	73·92
16·261	—	0·97433	905·913	0·87	17° 0·000079635 18 0·000082280 19 0·000084918	79694 82322 84970	3·19	74·56	74·51

Für die Umrechnung auf 16·280% Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.^I}}{\%\ Alk. - \%\ Alk.^I}$ = konst. gesetzt. $Alk.^I = 8{\cdot}00\%$.

Für die Umrechnung auf 16·280% Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.^I}}{\%\ Alk. - \%\ Alk.^I} =$ konst. gesetzt. $Alk.^I = 8{\cdot}00\%$.

Tabelle 8.

24·650% Äthylalkohol (30 Volumen-%).

% Alkohol	% *KCl*	s_{18}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechnet auf 24·650%
24·625	0·25779 0·25795 0·25787	0·96503	29·978	0·68	17° 0·0017008 18 0·0017562 19 0·0018130	17011 17578 18147	3·24%	52·67	52·62
24·625	0·12892 0·12881 0·12886	0·96419	60·042	0·61	17° 0·00086987 18 0·00089912 19 0·00092816	87058 89958 92883	3·25	54·00	53·95
24·676	0·085954 0·085892 0·085923	0·96389	90·066	0·66	17° 0·00058520 18 0·00060501 19 0·00062463	58574 60543 62525	3·27	54 55	54·60
24·625	0·064444 0·064490 0·064467	0·96378	120·089 120·066 120·077	0·63	17° 0·00044382 18 0·00045893 19 0·00047396	44423 45931 47443	3·29	55·13	55·08
24·625	—	0·96354	299·666	0·66	17° 0·00018207 18 0·00018833 19 0·00019456	18226 18849 19475	3·32	56·46	56·41
24·625	—	0·96346	600·192	0·60	17° 0·000092152 18 0·000095315 19 0·000098484	92217 95391 98565	3·33	57·23	57·18
24·676	—	0·96337	900·316	0·65	17° 0·000061905 18 0·000064045 19 0·000066199	61959 64111 66259	3·35	57·69	57·74

Für die Umrechnung auf 24·650% Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.^{II}}}{\%\ Alk. - \%\ Alk.^{II}} =$ konst. gesetzt $Alk.^{II} = 20{\cdot}30\%$ Alkohol.

Tabelle 9.

33·265% Äthylalkohol (40 Volumen-%).

% Alkohol	% *KCl*	s_{16}	$V = 10^{-3}\varphi$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss I $\varkappa$-Lösung	Gefäss II $\varkappa$-Lösung	$c = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umgerechnet auf 33·265%
33·279	0·26287 0·26305 0·26296	0·95113	29·829	0·73	17° 0·0014166 18 0·0014664 19 0·0015157	14174 14670 14166	3·38%	43·77	43·76
33·279	0·12978 0·12984 0·12981	0·95031	60·473	0·67	17° 0·00071754 18 0·00074218 19 0·00076743	71789 74277 76774	3·36	44·91	44·90
33·251	0·087693 0·087751 0·087722	0·95019	89·509	0·61	17° 0·00049099 18 0·00050811 19 0·00052533	49137 50855 52573	3·39	45·50	45·51
33·279	0·064992 0·064954 0·064973	0·94994	120·930 120·817 120·873	0·68	17° 0·00036573 18 0·00037968 19 0·00039358	36604 37996 39389	3·41	45·91	45·90
33·279	—	0·94966	298·152	0·70	17° 0·00015181 18 0·00015724 19 0·00016265	15190 15736 16276	3·43	46·90	46·98
33·279	—	0·94964	604·503	0·65	17° 0·000076006 18 0·000078735 19 0·000081473	76087 78817 81554	3·46	47·62	47·61
33·251	—	0·94962	894·706	0·58	17° 0·000051668 18 0·000053532 19 0·000055400	51702 53564 55433	3·49	47·91	47·92

Für die Umrechnung auf 33·265% Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{\text{Alk.}} - \Lambda_{\text{Alk}^{III}}}{\%\text{ Alk.} - \%\text{ Alk.}^{III}}$ = konst. gesetzt. Alk.^{III} = 24·650%.

7. Interpolationsformeln.

Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine Theorie des Leitvermögens aufzustellen, die für den Verlauf der elektrolytischen Leitung in den Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte allgemeine Gültigkeit hat, haben Kohlrausch, Lenz, Stephan, Arrhenius, Wakeman u. a. m. auf rein empirischem Wege Formeln gefunden, durch die man aus einer Anzahl experimentell bestimmter Punkte auf den Gang des Leitvermögens schliessen kann. Die von mir gefundenen Werte werden in die einzelnen Formeln eingesetzt, um daraus einen Schluss auf das Verhalten der Elektrolyte bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit ziehen zu können.

a. Kohlrauschs Formel.

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die beobachteten Werte umgerechnet, und der berechnete Wert in die von Kohlrausch[1]) angegebene Formel:

$$\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\eta^{1/2}$$

eingezetzt. Für den Exponenten p wurde der Mittelwert verschiedener Berechnungen eingesetzt, wobei alle Einzelbeobachtungen gleichmässig berücksichtigt wurden. Λ_∞ und c wurden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden. p sinkt langsam, bis es beim 25%igen Alkohol das Minimum erreicht hat, und steigt von da ab langsam an. c verhält sich im selben Bereiche gerade umgekehrt.

Für *NaCl* in Wasser gilt nach Kohlrausch[1]):

$$\frac{108{\cdot}99 - \Lambda}{\Lambda^{2{\cdot}65}} = 0{\cdot}0003367\ \eta^{1/2};$$

für *NaCl* in 7·985%igem Alkohol ist:

$$\frac{84{\cdot}37 - \Lambda}{\Lambda^{2{\cdot}71}} = 0{\cdot}0005083\ \eta^{1/2};$$

für *NaCl* in 16·180%igem Alkohol ist:

$$\frac{65{\cdot}50 - \Lambda}{\Lambda^{2{\cdot}58}} = 0{\cdot}001610\ \eta^{1/2};$$

für *NaCl* in 20·350%igem Alkohol ist:

$$\frac{57{\cdot}73 - \Lambda}{\Lambda^{2{\cdot}26}} = 0{\cdot}006827\ \eta^{1/2};$$

---

[1]) Sitzungsberichte der Berl. Akademie 1900, 1005—1007.

Für die Umrechnung auf 33·265% Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{\text{Alk.}} - \Lambda_{\text{Alk. III}}}{\%\text{ Alk.} - \%\text{ Alk. III}} = \text{konst.}$ gesetzt. Alk. III = 24·650%.

für *NaCl* in 24·567%igem Alkohol ist:

$$\frac{52{\cdot}21 - \Lambda}{\Lambda^{2{\cdot}88}} = 0{\cdot}0003245\ \eta^{1/2};$$

für *NaCl* in 33·235%igem Alkohol ist:

$$\frac{43{\cdot}32 - \Lambda}{\Lambda^{3{\cdot}39}} = 0{\cdot}0001268\ \eta^{1/2};$$

Tabelle 10.

Vergleich der berechneten und beobachteten Werte.

NaCl in 7·985%igem Alkohol				*NaCl* in 16·180%igem Alkohol			
V	$\Lambda_{beob.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.	V	$\Lambda_{beob.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.
29·819	73·68	73·67	+ 0·01	30·320	56·03	56·06	− 0·03
60·049	76·08	76·14	− 0·06	60·682	58·15	58·13	+ 0·02
91·066	77·43	77·37	+ 0·06	90·380	59·21	59·18	+ 0·03
120·212	78·07	78·11	− 0·04	121·669	59·92	59·88	+ 0·04
182·120	79·21	79·11	+ 0·10	303·108	61·65	61·67	− 0·02
600·328	81·19	81·26	− 0·07	606·652	62·61	62·66	− 0·05
910·394	81·78	81·80	− 0·02	903·556	63·13	63·14	+ 0·01

Tabelle 11.

Vergleich der berechneten und beobachteten Werte.

NaCl in 20·350%igem Alkohol				*NaCl* in 24·567%igem Alkohol			
V	$\Lambda_{beob.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.	V	$\Lambda_{beob.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.
30·089	49·26	49·20	+ 0·06	30·019	45·45	45·46	− 0·01
60·652	51·27	51·31	− 0·04	59·649	46·97	46·94	+ 0·03
90·369	52·27	52·25	+ 0·02	89·735	47·66	47·70	− 0·04
121·318	52·91	52·87	+ 0·04	119·416	48·19	48·18	+ 0·01
300·702	54·35	54·43	− 0·08	300·085	49·47	49·45	+ 0·02
606·344	55·35	55·32	+ 0·03	596·260	50·16	50·17	− 0·01
903·439	55·68	55·72	− 0·04	897·010	50·51	50·51	0·00

Tabelle 12.

Vergleich der berechneten und beobachteten Werte.

NaCl in 33·235%igem Alkohol			
V	$\Lambda_{beob.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.
30·431	38·03	38·09	− 0·06
59·632	39·23	39·18	+ 0·05
89·727	39·77	39·78	− 0·01
119·204	41·16	40·15	− 0·01
304·194	40·16	41·16	0·00
596·092	41·75	41·71	+ 0·04
896·932	41·95	41·97	− 0·02

Die Differenzen sind klein und ganz regellos positiv und negativ. Mit den durch diese Formel ausgeglichenen Werten ist nun ein bequemer Vergleich der Einzelwerte möglich.

Tabelle 13. *NaCl* in 7·985%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	Λ 8% Alk.	Verhältnis	% Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	% pro Alkohol
30	97·52	73·70	1·323	24·41	3·06
60	100·25	76·13	1·317	24·07	3·01
90	101·60	77·34	1·314	23·90	2·99
120	102·45	78·12	1·311	23·72	2·97
180	103·49	79·09	1·309	23·61	2·96
600	105·79	81·26	1·302	23·20	2·91
900	106·39	81·78	1·301	23·14	2·89
∞	108·99	84·37	1·291	23·02	2·88

Tabelle 14. *NaCl* in 16·180%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{16.180\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	% pro Alkohol
30	97·52	55·99	1·742	42·60	2·63
60	100·25	58·10	1·726	42·00	2·59
90	101·60	59·17	1·717	41·76	2·58
120	102·45	59·85	1·712	41·60	2·57
300	104·51	61·65	1·695	41·01	2·53
600	105·79	62·65	1·689	40·79	2·52
900	106·39	63·13	1·685	40·65	2·51
∞	108·99	65·50	1·664	39·90	2·46

Tabelle 15. *NaCl* in 20·350%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{20.350\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	% pro Alkohol
30	97·52	49·26	1·979	49·39	2·42
60	100·25	51·28	1·955	48·85	2·41
90	101·60	52·24	1·945	48·59	2·38
120	102·45	52·85	1·938	48·40	2·37
300	104·51	54·43	1·920	47·92	2·35
600	105·79	55·31	1·913	47·73	2·34
900	106·39	55·72	1·909	47·62	2·34
∞	108·99	57·73	1·888	47·04	2·31

Tabelle 16. *NaCl* in 24·567%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{24.567\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	% pro Alkohol
30	97·52	45·46	2·145	53·38	2·17
60	100·25	46·95	2·135	53·16	2·16
90	101·60	47·71	2·129	53·03	2·16
120	102·45	48·19	2·126	52·96	2·15
300	104·51	49·45	2·114	52·22	2·13
600	105·79	50·18	2·108	52·56	2·14
900	106·39	50·51	2·104	52·47	2·14
∞	108·99	52·21	2·088	52·11	2·12

Tabelle 17.

NaCl in 33·235%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{32.235\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	% pro Alkohol
30	97·52	38·05	2·563	60·98	1·84
60	100·25	39·20	2·558	60·91	1·83
90	101·06	39·79	2·556	60·88	1·83
120	102·45	40·18	2·550	60·78	1·83
300	104·51	41·14	2·540	60·63	1·82
600	105·79	41·72	2·536	60·57	1·82
900	106·35	41·98	2·533	60·52	1·82
∞	108·99	43·32	2·516	60·25	1·81

Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ fällt in allen fünf Reihen mit steigender Verdünnung. Eine $^1/_{600}$- und $^1/_{900}$-norm. Lösung ist wohl schon als so verdünnt anzunehmen, dass die Ionenbeweglichkeit konstant geworden ist; trotzdem ist das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ noch nicht konstant. Man muss also daraus einen Schluss auf die Zurückdrängung des Dissoziationsgrades ziehen. Dass der Temperaturkoeffizient bei Alkoholzusatz ansteigt, haben schon Lenz, Stephan[1]) und Holland[2]) beobachtet, was auch durch vorliegende Untersuchungen bestätigt wird.

Zum Vergleiche der Einzelwerte für Kaliumchlorid werden die beobachteten Werte nach der oben beschriebenen Methode umgerechnet und in die Interpolationsformel von Kohlrausch eingesetzt. p wurde als Mittelwert verschiedener Berechnungen erhalten. Λ_∞ und c wurden in bekannter Weise nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden. p steigt ziemlich stark an, erreicht bei 25%igem Alkohol das Maximum und fällt dann in demselben Masse. c verhält sich im selben Bereiche gerade umgekehrt. Die Werte für Λ_∞, p und c im 20%igen Alkohol fallen gut zwischen die von Roth[3]) für 10%- und 25%igen Alkohol gefundenen hinein.

Für KCl in Wasser gilt nach Kohlrausch:

$$\frac{130{\cdot}10-\Lambda}{\Lambda^{3{\cdot}28}}=0{\cdot}000010187\,\eta^{1/2};\quad A=c\Lambda_\infty^p=95{\cdot}34;\quad B=c\Lambda_\infty^{p-1}=0{\cdot}7190;$$

für KCl in 8%igem Alkohol ist nach Roth[3]):

$$\frac{99{\cdot}86-\Lambda}{\Lambda^{5{\cdot}22^*}}=0{\cdot}000000004012\,\eta^{1/2};\quad A=109{\cdot}69;\quad B=1{\cdot}0985;$$

[1]) Wied. Ann. **17**, 692—693 (1882).
[2]) Wied. Ann. **50**, 281 Tabelle (1893).
[3]) Diese Zeitschr. **42**, 218 (1902).

für KCl in 16·280%igem Alkohol:

$$\frac{77{\cdot}01 - \Lambda}{\Lambda^{6{\cdot}04}} = 0{\cdot}000\,000\,000\,3821\ \eta^{1/2};$$

für KCl in 20·30%igem Alkohol ist nach Roth[1]):

$$\frac{68{\cdot}00 - \Lambda}{\Lambda^{7{\cdot}50}} = 0{\cdot}000\,000\,000\,002\,187\ \eta^{1/2};\quad A = 121{\cdot}25;\quad B = 1{\cdot}7831;$$

für KCl in 24·650%igem Alkohol:

$$\frac{60{\cdot}17 - \Lambda}{\Lambda^{6{\cdot}56}} = 0{\cdot}000\,000\,000\,2117\ \eta^{1/2};$$

für KCl in 33·265%igem Alkohol:

$$\frac{49{\cdot}59 - \Lambda}{\Lambda^{4{\cdot}94}} = 0{\cdot}000\,000\,2497\ \eta^{1/2};$$

Tabelle 18.

KCl in 16·280%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{16{\cdot}280\,\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\,\frac{\Lambda_{H_2O} - \Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	pro % Alkohol
30	117·78	68·48	1·720	41·86	2·57
60	120·66	70·09	1·721	41·89	2·57
90	122·10	70·93	1·721	41·89	2·57
120	123·00	71·49	1·721	41·89	2·57
300	125·32	73·03	1·716	41·72	2·56
600	126·61	73·98	1·711	41·55	2·55
900	127·20	74·43	1·709	41·43	2·55
∞	130·10	77·01	1·690	40·83	2·51

Tabelle 19.

KCl in 24·650%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{24{\cdot}650\,\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\,\frac{\Lambda_{H_2O} - \Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	pro % Alkohol
30	117·78	52·62	2·238	55·32	2·24
60	120·66	53·92	2·238	55·32	2·24
90	122·10	54·61	2·236	55·28	2·24
120	123·00	55·08	2·233	55·22	2·23
300	125·32	56·40	2·222	55·00	2·23
600	126·61	57·24	2·212	54·79	2·22
900	127·20	57·66	2·206	54·67	2·22
∞	130·10	60·17	2·162	53·75	2·18

[1]) Siehe Anmerkg. [2]) vorige Seite.

Tabelle 20.

KCl in 33·265%igem Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{33\cdot265\%}$	Verhältnis	% Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	pro % Alkohol
30	117·78	43·76	2·691	62·84	1·88
60	120·66	44·90	2·687	62·78	1·88
90	122·10	45·51	2·683	62·73	1·88
120	123·00	45·90	2·675	62·62	1·88
300	125·32	46·98	2·668	62·52	1·87
600	126·61	47·61	2·659	62·39	1·87
900	127·20	47·92	2·656	62·35	1·87
∞	130·10	49·59	2·624	61·89	1·86

Der Abfall des Verhältnisses $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ tritt hier auch auf. Derselbe ist jedoch nicht so stark als beim Natriumchlorid. Roth hat gezeigt, dass das Verhältniss $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ der für 8%- und 20%igen Alkohol gefundenen Werte des *KCl* zwischen $V = 60$ und $V = 600$ deutlich und regelmässig abnimmt. Dasselbe gilt auch für die von mir untersuchten *KCl*-Reihen, wobei zu bemerken ist, dass der Abfall $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ für den 20%- und 30%igen Alkohol genau der von Roth gefundenen Gesetzmässigkeit entspricht, während beim 40%igen Alkohol der Abfall zwar regelmässig aber grösser wird. Der Temperaturkoeffizient wächst auch hier bei Zusatz von Alkohol, und zwar innerhalb der Reihe etwas mehr als beim *NaCl*. Ich kann mich mithin für die von mir untersuchten Reihen der Ansicht Roths anschliessen, dass der Einfluss des Alkoholzusatzes auf das Leitvermögen starker Elektrolyte von der Konzentration und wahrscheinlich auch von der Temperatur abhängt im Gegensatze zur Behauptung von Cohen[1]) und Wakeman.

Bemerkenswert ist noch das starke Ansteigen des Temperaturkoeffizienten mit dem Alkoholgehalt und das geringe, aber doch wahrnehmbare Ansteigen mit dem Wachsen von V. Zeichnet man die Werte von Λ als Funktionen von $\eta^{1/3}$, so ergeben sich beim Kaliumchlorid deutlich gegen die $\eta^{1/3}$-Achse konvexgekrümmte Linien, während dieselbe für rein wässerige Lösungen schwach konkav ist. Die Kurven für Natriumchlorid liegen im selben Bereiche entgegengesetzt.

b. Wakemans Formel:

Bevor das Gesetz von Wakeman für *NaCl* in alkoholischer Lösung abgeleitet wird und daraus die Konsequenzen gezogen werden,

[1]) Diese Zeitschr. 25, 39 (1898).

muss an dieser Stelle die Überführungszahl selbst gedeutet und auf die Beziehungen zwischen Überführungszahl und Leitfähigkeit hingewiesen werden.

Nach der Theorie der elektrischen Dissoziation kommen für die Leitung des Stromes nur die dissoziierten Moleküle in Betracht. Die mit Elektrizität geladenen Ionen der zerfallenen Moleküle wandern unter dem Einfluss der Potentialdifferenz nach den entsprechenden Polen und scheiden sich aus, rufen also an dieser Stelle Konzentrationsänderungen hervor. Diese Konzentrationsänderungen werden aus den relativen Ionen-Geschwindigkeiten nach Hittorf erklärt. Man kann daher, wie gleichfalls Hittorf zuerst gezeigt hat, durch Analysen der die Elektroden bespülenden Flüssigkeitsschichten vor und nach der Elektrolyse Rückschlüsse auf die relativen Beweglichkeiten der Ionen machen.

Hat der Strom während einer beliebigen Zeit a Grammkationen von der Anode zu der Kathode übergeführt, so definiert Hittorf die Überführungszahl des Kations durch den Quotienten der übergeführten Menge des Kations dividiert durch die Anzahl der durch den Strom während derselben Zeit abgeschiedenen Grammkationen.

Es lässt sich nun durch eine einfache Überlegung zeigen, dass diese Überführungszahl nichts anderes sein kann als der Quotient aus der Beweglichkeit des Kations (u) dividiert durch die Summe der Beweglichkeiten des Kations und des Anions (v). Es ist demnach:

$$n_k = \frac{u}{u+v}.$$

Ferner lässt sich durch eine zuerst von F. Kohlrausch angestellte Betrachtung zeigen, dass das spezifische Leitvermögen eines binären Elektrolyten gleich sein muss dem Produkt aus der Konzentration der Ionen mal der Summe ihrer Beweglichkeiten, also:

$$k = c\ (u+v)$$

oder:

$$\frac{k}{c} = \Lambda = u+v.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$u = n_k \Lambda \quad \text{und:} \quad v = (1-n_k)\Lambda = n_a \Lambda.$$

Man kann daher aus dem äquivalenten Leitvermögen eines binären Elektrolyten und den Überführungszahlen seiner Ionen die Beweglichkeiten der letztern berechnen.

Drückt p den Prozentgehalt an Alkohol und Δ die Differenz der Ionenbeweglichkeit zwischen der alkoholischen Lösung und Wasser aus,

Tabelle 21.

NaCl bei 18°.

H_2O (Bogdan[1])		Äthylalkohol (Eisenstein)									
		Vol.-% 10	Gew.-% 8·01	Vol.-% 20	Gew.-% 16·23	Vol.-% 25	Gew.-% 20·41	Vol.-% 30	Gew.-% 24·58	Vol.-% 40	Gew.-% 33·10
V	n_k	V	n_k	V	n_k	V	n_k	V	n_k	V	n_k
c. 30	0·395	29·55	0·401	30·01	0·408	30·04	0·415	30·01	0·418	30·45	0·422
c. 60	0·397	58·10	0·412	60·39	0·412	59·71	0·417	59·75	0·426	59·84	0·425
c. 90	0·396	89·09	0·412	92·31	0·412	89·63	0·416	89·85	0·423	89·78	0·427
c. 120	0·395	118·61	0·414	119·56	0·414			78·40	0·422		
Mittel ohne $V = 30$	0·396		0·401		0·413		0·417		0·424		0·426

Tabelle 22.

NaCl bei 18°.

Vol.-% Alk.	$l_K + l_A$	n_K	l_K	Δ_K	konst.$_K$	n_A	l_A	Δ_A	konst.$_A$
0	108·99	0·396	43·1	—	—	0·604	65·8	—	—
10	84·73	0·401	33·9	9·2	0·0101	0·599	50·7	15·1	0·0168
20	65·50	0·413	26·9	16·2	0·0101	0·587	38·6	27·2	0·0170
25	57·73	0·417	24·1	19·0	0·0101	0·583	33·6	32·2	0·0171
30	52·21	0·424	21·1	22·0	0·0104	0·576	30·1	35·7	0·0170
40	43·32	0·426	18·4	24·7	0·0103	0·574	24·8	41·0	0·0171

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 684—685 (1901).

dann ist nach Wakeman[1]) der Ausdruck:

$$\frac{\Lambda}{p(100-p)} = \text{konst.}$$

Aus den von Eisenstein[2]) angegebenen Werten der Überführungszahl von *NaCl* und den von mir in gleichen Konzentrationen gefundenen für die molekulare Leitfähigkeit hat sich das Gesetz von Wakeman bestätigt. Ich lasse hier sowohl die Werte von Eisenstein, als auch die daraus von mir berechneten in Tabelle 21 und 22 auf S. 534 folgen.

Roth hat in den zwei von ihm untersuchten alkoholischen *KCl*-Lösungen die Gültigkeit des Wakemanschen Gesetzes bewiesen. Ich stelle seine Resultate, wie auch die Überführungszahlen in gleichen Konzentrationen zusammen.

Tabelle 23.
KCl bei 18°.

H_2 (Bogdan[3]))		Äthylalkohol 10 Vol.-% 8·02 Gew.-%			(Hornbostel) 25 Vol.-% 20·33 Gew.-%		
V	n_k	V	n_k		V	n_k	
c. 30	0·495	29·00 28·86 28·86	0·505 0·506 0·507	0·506	29·58 29·58 29·03	0·518 0·518 0·522	0·519
c. 60	0·498	59·37	0·508 0·507 0·505	0·507	59·27	0·522 0·521 0·518	0·520
c. 90	0·498	88·66	0·504 0·502 0·504	0·503	90·41	0·517 0·525 0·515	0·519
c. 120	0·497	119·40	0·503 0·504 0·510	0·506			
Mittel	0·497		0·506			0·519	

Tabelle 24.
KCl bei 18°.

Vol.-% Alk.	$l_K + l_A$	n_K	l_K	Δ_K	konst $_K$	n_A	l_A	Δ_A	konst.$_A$
0	130·10	0·497	64·7	—	—	0·503	65·4	—	—
10	99·86	0·506	50·5	14·2	0·0158	0·494	49·3	16·1	0·0179
25	68·00	0·519	35·3	29·4	0·0157	0·481	32·7	32·7	0·0174

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 53 (1893).
[2]) Dissert. Berlin 1902.
[3]) Dissert. Berlin 1902.

Ob das Gesetz auch für ternäre Elektrolyte gilt, müssen die Untersuchungen des $BaCl_2$ in verschiedenen Alkoholen zeigen. Interessant ist es auf jeden Fall, dass trotz der tatsächlichen Ungenauigkeit der von Wakeman bei der Ableitung seiner Zahlen gemachten Voraussetzungen (Unabhängigkeit der Überführungszahlen von der Temperatur und der Zusammensetzung des Lösungsmittels) die von ihm gefundene Regelmässigkeit auch bei Benutzung der richtigen Überführungszahlen bestehen bleibt.

c. Arrhenius' Formel:

Arrhenius[1]) sucht alle Versuche, bei welchen die Menge des Nichtleiters verändert wurde, durch die Interpolationsformel:

$$l = l_0 (1 - \alpha x + \beta^2 x + \ldots)$$

darzustellen. In dieser bedeuten l_0 die Leitfähigkeit der wässerigen Lösung, l diejenige der Lösung, welche die x Prozente des Nichtleiters enthält, α, β u. a. m. stellen empirische Koeffizienten dar. Es zeigt sich nun bei der Berechnung, dass β sehr nahe dem $\frac{\alpha^2}{4}$ liegt, so dass man für x die höhern Potenzen vernachlässigen kann und dadurch eine Formel mit nur einem empirischen Koeffizienten.

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2$$

erhält. Aus dieser Formel lässt sich die Beeinflussung des Leitvermögens bei Zusatz eines Nichtelektrolyten bis 10 Volumen-% berechnen. α soll für starke Elektrolyte von der Konzentration unabhängig sein und mit der Temperatur sinken. Während Holland und Strindberg dies voll und ganz bestätigt haben, hat Roth gezeigt, dass α mit der Temperatur sinkt, aber abhängig ist von der Konzentration.

Für *NaCl* erhält man folgende Werte:

$^1/_{60}$-norm. *NaCl*	18°	$\alpha = 0{\cdot}0255$	10% Alkohol		*Schapire*
$^1/_1$- „ „	25°	$\alpha = 0{\cdot}0237$	5	„	*Arrhenius*
$^1/_{40}$- „ „	25°	$\alpha = 0{\cdot}0224$	5	„	„
$^1/_{100}$- „ „	43°	$\alpha = 0{\cdot}0201$	4	„	„

α sinkt bei 18° für $^1/_{60} - ^1/_{900}$-norm. Lösung regelmässig von 0·0255—0·0246. Man sieht also, dass α beim *NaCl* mit der Temperatur sinkt und von der Konzentration abhängig ist, sich also genau wie beim Kaliumchlorid verhält.

---

[1]) Diese Zeitschr. 9, 489ff., 499. 506—507 (1892).

8. Dissoziationskonstanten.

Ostwald hat auf Grund des Guldberg-Waageschen Gesetzes der chemischen Massenwirkung die Bedingungen für Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyts $a = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ aus Beobachtungen für eine Reihe organischer Säuren abgeleitet und dadurch die Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)v}$$

bestimmt. Bald aber zeigte es sich, dass eine beträchtliche Anzahl von Stoffen, Säuren sowohl wie neutralen Salzen, diesem Verdünnungsgesetze nicht folgen. Rudolphi und van't Hoff haben es daher versucht, das Verdünnungsgesetz den Beobachtungen anzupassen. Ersterer ersetzt in Ostwalds Ausdruck v durch $\sqrt{v}$, so dass die Formel lautet:

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)\sqrt{v}}.$$

van't Hoff weist darauf hin, dass $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty v}$ die Konzentration der Ionen C_j vorstellt und $\frac{1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}}{v}$ die Konzentration des unzersetzten Salzes C_s. Ostwalds Formel wird also $\frac{C_j^2}{C_s} = \text{konst.}$ Schreibt man statt Rudolphis Ausdruck:

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)\sqrt{v}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^3}{\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)v}},$$

so ergibt sich $\frac{C_j^3}{C_s^2} = \text{konst.}$, also nach van't Hoff:

$$K = \frac{\frac{\Lambda^3}{\Lambda_\infty v}}{(1-\Lambda)^2}.$$

Ich stelle hier die für die drei Formeln gefundenen Resultate zusammen:

$NaCl_{H_2O}$. $\Lambda_\infty = 108{\cdot}90$.

V	*Ostwald*	*Rudolphi*	*van't Hoff*
30	0·2536	1·3889	2·1560
300	0·07460	1·2915	1·7395
900	0·04025	1·2695	1·6547
	7·985% Alkohol. $\Lambda_\infty = 84{\cdot}37$.		
30	0·2011	1·1016	1·3892
300	0·0780	1·0466	1·1685
900	0·0340	1·0202	1·0738
	16·180% Alkohol. $\Lambda_\infty = 65{\cdot}50$.		
30	0·1678	0·9188	0·9877
300	0·0502	0·8702	0·8045
900	0·0285	0·8558	0·7598
	20·350% Alkohol. $\Lambda_\infty = 57{\cdot}73$.		
30	0·1654	0·9060	0·9620
300	0·0518	0·8978	0·8550
900	0·0273	0·8918	0·8241
	24·567% Alkohol. $\Lambda_\infty = 52{\cdot}21$.		
30	0·19547	1·0706	1·3164
300	0·05657	0·9797	1·0134
900	0·03194	0·9581	0·9489
	33·235% Alkohol. $\Lambda_\infty = 43{\cdot}32$.		
30	0·2113	1·1578	1·5263
300	0·0597	1·0347	1·1274
900	0·0337	1·0119	1·0568

KCl_{H_2O}. $\Lambda_\infty = 130{\cdot}10$.

30	0·2885	1·580	2·758
120	0·1365	1·496	2·365
600	0·0842	1·441	2·134
	Roth. 8% Alkohol. $\Lambda_\infty = 99{\cdot}86$.		
30	0·2415	1·323	1·965
120	0·1047	1·147	1·413
600	0·0420	1·028	1·096
	16·280% Alkohol. $\Lambda_\infty = 77{\cdot}01$.		
30	0·2380	1·3034	1·9104
120	0·1002	1·0975	1·2976
600	0·0391	0·9575	0·9545
900	0·0310	0·9294	0·8937
	Roth. 20·30% Alkohol. $\Lambda_\infty = 68{\cdot}00$.		
30	0·2098	1·149	1·505
120	0·0831	0·910	0·905
600	0·0330	0·742	0·579

V	*Ostwald*	*Rudolphi*	*van't Hoff*
	24·650% Alkohol.	$\Lambda_\infty = 60{\cdot}17$.	
30	0·2031	1·1128	1·4159
120	0·0825	0·9043	0·8932
600	0·0309	0·7581	0·6051
900	0·0245	0·7337	0·5618
	33·265% Alkohol.	$\Lambda_\infty = 49{\cdot}59$.	
30	0·2208	1·2093	1·6572
120	0·0959	1·0508	1·1932
600	0·0393	0·9644	0·9466
900	0·0308	0·9243	0·8840

9. Die Jahnsche Formel.

$$UC = n_K \times K \times 0{\cdot}010358.$$

Aus dem Leitvermögen der Lösung, sowie der Überführungszahl des Kations lässt sich das Produkt aus der Beweglichkeit und der Konzentration berechnen.

Tabelle 25.

NaCl bei 18°.

	H_2O	$n_K = 0{\cdot}396$	7·985% Alkohol	$n_K = 0{\cdot}401$	16·180% Alkohol	$n_K = 0{\cdot}413$
V	$\varkappa$	$UC \times 10^6$	$\varkappa$	$UC \times 10^6$	$\varkappa$	$UC \times 10^6$
30	0·003251	13·338	0·002456	10·183	0·001866	7·966
60	0·001671	6·840	0·001268	5·256	0·0009683	4·134
90	0·001129	4·632	0·0008593	3·554	0·0006574	2·806
120	0·0008537	3·502	0·0006510	2·699	0·0004987	2·129
180			0·0004394	1·821		
300	0·0003844	1·577			0·0002055	0·8773
600	0·0001763	0·7233	0·0001354	0·5613	0·0001044	0·4457
900	0·0001182	0·4849	0·00009084	0·3765	0·00007016	0·2995

	20·350% Alkohol	$n_K = 0{\cdot}417$	24·567% Alkohol	$n_K = 0{\cdot}424$	33·235% Alkohol	$n_K = 0{\cdot}426$
V	$\varkappa$	$UC \times 10^6$	$\varkappa$	$UC \times 10^6$	$\varkappa$	$UC \times 10^6$
30	0·001642	7·092	0·001515	6·653	0·001268	5·595
60	0·0008547	3·691	0·0007825	3·437	0·0006533	2·883
90	0·0005804	2·506	0·0005301	2·327	0·0004421	1·951
120	0·0004404	1·902	0·0004016	1·764	0·0003348	1·477
300	0·0001814	0·7835	0·0001648	0·7238	0·0001338	0·5904
600	0·00009218	0·3981	0·00008363	0·3673	0·00006953	0·3068
900	0·00006191	0·2674	0·00005612	0·2466	0·00004667	0·2059

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende: Im Anschluss an die Überführungszahl wurde das elektrische Leitvermögen von $^1/_{30}$—$^1/_{900}$ norm. *NaCl* in 7,985, 16,180, 20,350, 24,567 und 33,235%-igem Äthylalkohol (10, 20, 25, 30 und 40-volumproz.) bei 18°, ferner das elektrische Leitvermögen von $^1/_{30}$—$^1/_{900}$ norm. *KCl* in 16,280, 24,650, 33,265%-igem Äthylalkohol (20, 30, 40-volumproz.) bei 18° mit 0,1% Genauigkeit gemessen. Die Überführungszahl ist, entgegen der Annahme von Lenz, vom Alkoholgehalt abhängig, und zwar steigt die Überführungszahl des Kations regelmässig mit wachsendem Alkoholgehalt.

1.

Das molekulare Leitvermögen fällt mit dem Zusatz des Alkohols. Die prozentuale Abnahme sinkt mit steigendem Alkoholgehalt.

2.

Die Formel $\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\eta^{1/2}$ gibt die Resultate gut wieder. Beim Natriumchlorid sinkt p langsam, erreicht beim 25%igen Alkohol das Minimum und steigt von da ab im selben Masse an, c verhält sich im selben Bereiche gerade umgekehrt. Λ_∞ nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt stets ab. Beim Kaliumchlorid steigt p ziemlich stark an, erleicht beim 25%igen Alkohol das Maximum und fällt dann in demselben Masse. c verhält sich entgegengesetzt. Λ_∞ nimmt stets ab.

3.

Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ ist nicht konstant, sondern sinkt mit wachsendem V. Da es auch in den verdünntesten Lösungen ($V = 600$ und 900) nicht konstant ist, muss man wohl daraus schliessen, dass die Beweglichkeit der Ionen und der Dissoziationsgrad durch den Alkoholzusatz vermindert werden. Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft kann man nur das Produkt aus Ionenbeweglichkeit und Konzentration berechnen.

4.

Die Temperaturkoeffizienten steigen mit wachsendem V langsam mit wachsendem Alkoholgehalt stark an, wobei zu bemerken ist, dass der Temperaturkoeffizient beim Kaliumchlorid innerhalb der Reihe etwas mehr ansteigt.

5.

Für sämtliche untersuchten Alkohole des Natriumchlorids gilt die von Wakeman aufgestellte Formel $\frac{\Delta}{p(100-p)} = \text{konst.}$ genau (Δ Abnahme der Ionenbeweglichkeit, p Volumenprozente Alkohol).

6.

Die von Arrhenius aufgestellte Gleichung:

$$\Lambda_{\text{Alk.}} = \Lambda_{H_2O}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\,\text{Volumenprozente}\right)^2$$

gilt bis zu 10-volumenprozentigem Alkohol.

7.

Keine der drei Formeln über das Dissoziationsgleichgewicht gibt befriedigende Resultate, wenn man $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ für den Dissoziationsgrad einsetzt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Landolt, sowie Herrn Prof. Dr. Jahn für ihre liebenswürdige Unterstützung meiner Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch dem Herrn Privatdozenten Dr. W. Roth danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Berlin, II. chemisches Institut, Juli 1904.

Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen.

Von

G. Galeotti.

Unter den verschiedenen Erscheinungen der tierischen Elektrizität sind auch die an der Oberfläche lebender Membranen stattfindenden Gegenstand der Untersuchung gewesen, und namentlich hat die Haut des Frosches als gutes Versuchsmaterial diesem Zwecke gedient.

Du Bois-Reymond war es, der zuerst konstatierte, dass bei Berührung der Froschhaut mit Elektroden, die mit Brunnenwasser oder einer Kochsalzlösung getränkt waren, ein von der äussern zur innern Oberfläche laufender Strom entstand: dieser Strom erscheint nicht, wenn die Haut mittels einviertelstündigen Kochens getötet wurde. Er verwendete auch gesättigte Lösungen von NH_4Cl, KJ, $CuSO_4$ und verdünnte Lösungen von H_2SO_4, HNO_3, sowie konzentrierte von KOH und NH_3; dabei erhielt er dieselben Resultate, wenn man auch nicht mehr von lebenden Eigenschaften bei einem Stück Haut reden kann, das mit den letztern Lösungen in Berührung gewesen ist.

Roeber, der ebenfalls mit $NaCl$-Lösung getränkte Elektroden verwendete, erhielt ähnliche Resultate, während Engelmann nachweisen konnte, dass die E. K., welche von der Haut des Frosches entwickelt wird, sehr variiert wegen der verschiedenen Bedingungen, welchen die Haut ausgesetzt wird, und besonders je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit, mit welcher die Haut in Berührung tritt. Er fand z. B., dass ein mit H_2O in Berührung gebrachtes Stück Haut eine E. K. von 1·136 Daniell, bei Berührung mit einer 0·4%igen $NaCl$-Lösung dagegen eine solche von 0·075 Daniell ergab.

Auch Rosenthal, der in gleicher Weise experimentierte, fand, dass die von der Haut des Frosches entwickelte E. K. grösser ist, wenn die Elektroden mit reinem Wasser, als wenn sie mit $NaCl$-Lösung getränkt sind.

Hermann, Bach, Oehler und andere untersuchten, welche Veränderungen diese Ströme der Haut erleiden infolge Reizung der Hautnerven und Schwankungen der Temperatur, sowie im Zustand der Ruhe oder Tätigkeit der Hautdrüsen.

In neuester Zeit haben Bayliss und Bradford diese Frage mittels neuer Methoden untersucht, wobei sie zu dem Schlusse gelangten, dass bei diesen elektrischen Erscheinungen die osmotischen Kräfte eine wichtige Rolle spielen; dieser Gedanke wurde auch experimentell entwickelt durch Reid und Tolputt, welche bei der Verwendung von Aalhaut fanden, dass der Strom in der Haut hinsichtlich seiner Intensität und Richtung schwankt, je nach der Konzentration der Flüssigkeiten, mit welchen er in Berührung kommt. So sahen sie, dass ein mit H_2O in Kontakt befindliches Stück Haut einen Strom erzeugte, der das Galvanometer um 1210 Teilstriche nach rechts ablenkte; im Kontakt mit physiologischer Flüssigkeit leitete er ihn um 140 Teilstriche nach links ab, im Kontakt mit gesättigten *NaCl*-Lösungen um 240 Teilstriche nach rechts.

An letzter Stelle will ich die allgemein bekannten Experimente von Waller anführen, der die spontanen- und die Antwortströme in der Haut des Frosches und anderer Tiere untersuchte. Er fand, dass der normale oder regelmässige Antwortstrom der Froschhaut infolge einer beliebigen Art der Reizung (mechanische, chemische oder elektrische) in einem Strome besteht, der von innen nach aussen geht, während der spontane oder Ruhestrom umgekehrte Richtung hat. Er nimmt regelmässig während der ersten 15—30 Minuten zu, und der Wert der E. K. ist zwischen 0·01 und 0·10 Volt.

In Verfolgung der Auffassung, die Erscheinungen der Elektrophysiologie müssten von Diffusionsprozessen von Ionen abhängig sein, ist auch der Gedanke ein natürlicher, die an den Oberflächen tierischer Membranen im Kontakt mit Elektrolyten von verschiedener Beschaffenheit sich entwickelnden E. K. müssten abhängig sein von einer verschiedenen Durchlässigkeit der Membranen selbst verschiedenen Arten von Ionen gegenüber.

In diesem Sinne habe ich schon einige Untersuchungen ausgeführt, die in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden sind, und nun ist es meine Absicht, zur Fortsetzung dieser Studien solche Vorgänge genauer zu erforschen.

Die Untersuchungsmethode war eine sehr einfache.

Ich spannte ein soeben dem lebenden Tiere entnommenes Stückchen Froschhaut über dem Rande eines zur Hälfte abgesprengten Probier-

gläschens aus, füllte es mit der zu versuchenden Lösung und brachte es in ein kleines Glas, welches ebenfalls mit derselben Lösung eines Salzes oder mit einer andern Lösung angefüllt war. Hierauf brachte ich einerseits in das Probiergläschen, anderseits in das Glas die Enden von zwei Ostwaldschen Quecksilberelektroden.

In der Mehrzal der Fälle präparierte ich mir diese Elektroden selbst mit den Lösungen, die in Kontakt mit der Froschhaut kamen, und verwendete dann als Depolarisator das entsprechende Merkurosalz; in andern Fällen verwendete ich Elektroden mit KCl $^1/_{10}$-norm. Alsdann mass ich die E. K. zwischen den beiden Elektroden mittels der Methode Poggendorff-Ostwald (Wheatstonebrücke, Kapillarelektrometer, Weston-Normalelemente), indem ich ein Normalelement mit den der Elektrodenkette miteinander einschaltete. Diese Messungen wurden in verschiedenen Zwischenräumen wiederholt. Es muss auch bemerkt werden, dass man sicherlich einen Einfluss der Polarisation bei diesen Untersuchungen ausschliessen kann, weil der Widerstand der ganzen Schaltung sehr gross und daher die Stromintensität während der schnellen Messungen ganz unbedeutend war.

Um unter den soeben dargelegten Bedingungen eine messbare E. K. der Polarisation beobachten zu können, muss man Ströme von beträchtlicher Intensität verwenden, wie sich für mich aus andern Experimenten ergibt, die ich bezüglich dieses Arguments (das auch von grosser Bedeutung für die Elektrophysiologie ist) schon begonnen habe.

In jedem Falle habe ich Parallelexperimente mit lebender Haut und mit Haut, welche ich mittels Alkohols getötet, dann sorgfältig mit Wasser und mit der Lösung selbst, die mir zum Experimente dienen sollte, gewaschen hatte, ausgeführt. Alle Lösungen waren dezinormale, weshalb ich bei der Darlegung der erhaltenen Resultate die Angaben der Konzentration unterlasse.

Die von mir bei diesen Untersuchungen verwendeten Salze waren folgende:

Chloride von *K*, *Na*, *Li*, *Ca*, *Ba*

Bromide von *K*, *Na*

Jodide von *K*, *Na*

Nitrate von *K*, *Na*, *Ca*

Sulfate von { *K*, *Na*, *Mg*

Oxalate von { *K*, *Na*

Bei Darlegung der Resultate von allen diesen Versuchen wird die E. K. das positive oder das negative Vorzeichen, je nachdem die Negativität der äussern oder der innern Oberfläche der Haut entspricht, erhalten. Die E. K. sind stets in Millivolt ausgedrückt. Die Untersuchungen wurden immer bei einer Temparatur von 18° ausgeführt.

Die Anordnung der verschiedenen Elemente, aus welchen eine jede Kette bei jedem Experimente bestand, ergibt sich sofort aus folgenden Schemen:

I. Reihe von Untersuchungen.

Gleiche Lösungen auf beiden Seiten der Haut.

Chloride.

KCl:

Versuch 1—9.

Hg, HgCl, KCl | lebende Haut | *KCl, HgCl, Hg.*

E. K. = 0.

NaCl:

Hg, HgCl, NaCl | lebende Haut | *NaCl, HgCl, Hg.*

	Zeit	E. K.
Versuch 10.	—	+ 20·0
Versuch 11.	0 Min.	+ 42·9
	10 „	+ 43·2
	15 „	+ 43·8
Versuch 12.	0 Min.	+ 16·6
	10 „	+ 19·7
	27 „	+ 19·7
	50 „	+ 16·6
	1 Stde. 20 „	+ 13·5
	1 „ 50 „	+ 12·0
	3 Stdn.	+ 11·6
Versuch 13.	0 Min.	+ 15·4
	17 „	+ 20·8
	30 „	+ 19·9
Versuch 14.	0 Min.	+ 27·9
	18 „	+ 30·4
	43 „	+ 27·0

Versuch 15—20.

Hg, HgCl, NaCl | durch Alkohol getötete Haut | *NaCl, HgCl, Hg.*

E. K. = 0.

LiCl:

Hg, HgCl, LiCl | lebende Haut | *LiCl, HgCl, Hg.*		
Versuch 21.	Zeit	E. K.
	0 Min.	+ 49·3
	5 „	+ 38·5
	18 „	+ 24·9
	30 „	+ 19·7
	45 „	+ 14·1
Versuch 22.	0 Min.	+ 41·1
	20 „	+ 32·7
Versuch 23.	0 Min.	+ 45·6
	15 „	+ 39·2
	30 „	+ 20·4

Versuche 24 und 25:

Hg, HgCl, LiCl \| durch Alkohol getötete Haut \| *LiCl, HgCl, Hg.*
E. K. = 0.

$CaCl_2$:

Hg, HgCl, $CaCl_2$ | lebende Haut | *$CaCl_2$, HgCl, Hg.*		
	Zeit	E. K.
Versuch 26.	0 Min.	+ 13·1
	7 „	+ 14·3
	19 „	+ 7·7
Versuch 27.	0 Min.	+ 7·4
	9 „	+ 5·8
	20 „	+ 0·9
Versuch 28.	0 Min.	+ 19·8
	4 „	+ 13·3
	23 „	+ 8·5
	42 „	+ 6·8
Versuch 29.	0 Min.	+ 10·2
	14 „	+ 9·4
Versuch 30.	0 Min.	+ 16·2
	15 „	+ 14·2
Versuch 31:	0 Min.	+ 14·8
	15 „	+ 3·4
	40 „	+ 0·5
Versuch 32.	0 Min.	+ 9·0
	10 „	+ 12·4
	15 „	+ 13·1
	60 „	+ 2·0
Versuch 33.	0 Min.	+ 10·6
	25 „	+ 5·0
	60 „	+ 2·4

Versuche 34, 35 und 36.

Hg, HgCl, $CaCl_2$ \| durch Alkohol getötete Haut \| *$CaCl_2$, HgCl, Hg.*
E. K. = 0.

$BaCl_2$:

Hg, HgCl, $BaCl_2$	lebende Haut	*$BaCl_2$, HgCl, Hg.*
	Zeit	E. K.
Versuch 37.	0 Min.	+ 3·0
	15 „	+ 2·0
	40 „	+ 0·4
Versuch 38.	0 Min.	+ 14.7
	20 „	+ 12·7

Versuche 39 und 40:

Hg, HgCl, $BaCl_2$	durch Alkohol getötete Haut	*$BaCl_2$, HgCl, Hg.*
	E. K. = 0.	

Bromide.

KBr:

Hg, HgBr, KBr	lebende Haut	*KBr, HgBr, Hg.*
Versuche 41 und 42:	E. K = 0.	

NaBr:

Hg, HgBr, NaBr	lebende Haut	*NaBr, HgBr, Hg.*
	Zeit	E. K.
Versuch 43.	0 Min.	+ 22·6
	20 „	+ 25·8
	45 „	+ 34·9
	60 „	+ 34·9
Versuch 44.	0 Min.	+ 37·7
	15 „	+ 21·7
	35 „	+ 13·8
Versuch 45.	0 Min.	+ 35·8
	15 „	+ 25·4
	60 „	+ 28·0
	1 Stde. 25 „	+ 26·2
	5 Stdn.	+ 18·0

Jodide.

KJ:

Hg, HgJ, KJ	lebende Haut	*KJ, HgJ, Hg.*
Versuche 46 und 47.	E. K. = 0.	

NaJ:

Hg, HgJ, NaJ	lebende Haut	*NaJ, HgJ, Hg.*
Versuch 48.	0 Min.	+ 46·2
	17 „	+ 14·6
	27 „	+ 6·0
Versuch 49.	0 Min.	+ 47·9
	10 „	+ 53·2
	3 Stdn. 20 „	+ 7·3

Nitrate.

KNO_3:

Hg, HgCl, KCl	*KNO_3*	lebende Haut	*KNO_3*	*KCl, HgCl, Hg.*
	Zeit		E. K.	
Versuch 50.	0 Min.		— 2·2	
	10 „		— 2·2	
	30 „		— 2·0	
Versuch 51.	0 Min.		— 3·6	
	20 „		— 1·1	

$NaNO_3$:

Hg, HgCl, NaCl	*$NaNO_3$*	lebende Haut	*$NaNO_3$*	*NaCl, HgCl, Hg.*
Versuch 52.	0 Min.		+ 26·2	
	15 „		+ 21·8	
	25 „		+ 18·1	
Versuch 53.	0 Min.		+ 19·2	
	10 „		+ 25·6	
	20 „		+ 31·6	
Versuch 54.	0 Min.		+ 16·4	
	50 „		+ 4·4	

$Ca(NO_3)_2$:

Hg, HgCl, KCl	*$Ca(NO_3)_2$*	lebende Haut	*$Ca(NO_3)_2$*	*KCl, HgCl, Hg.*
Versuch 55.		E. K. = — 6·5.		

Sulfate.

K_2SO_4:

Hg, HgCl, KCl	*K_2SO_4*	lebende Haut	*K_2SO_4*	*KCl, HgCl, Hg.*
Versuch 56.	0 Min.		+ 13·7	
	10 „		+ 10·0	
	25 „		+ 10·6	
	45 „		+ 10·4	
Versuch 57.	—		+ 20·5	

Na_2SO_4:

Hg, HgCl, NaCl	*Na_2SO_4*	lebende Haut	*Na_2SO_4*	*NaCl, HgCl, Hg.*
Versuch 58.	0 Min.		+ 19·8	
	20 „		+ 25·4	
	50 „		+ 24·0	
Versuch 59.	0 „		+ 16·2	
	15 „		+ 28·3	
Versuch 60.	0 Min.		+ 32·4	
	15 „		+ 53·1	
	30 „		+ 72·9	
	45 „		+ 82·8	
	1 Stde.		+ 88·3	
	1 „ 30 „		+ 94·7	
	2 Stdn.		+ 89·9	
	6 „		+ 34·9	

	Zeit:	E. K.
Versuch 61.	0 Min.	+ 41·2
	4 Stdn.	+ 58·1
Versuch 62.	0 Min.	+ 18·6
	1 Stde.	+ 77·0
	2 Stdn.	+ 67·0
	3 „	+ 63·6

$MgSO_4$:

Hg, HgCl, KCl | *$MgSO_4$* || lebende Haut || *$MgSO_4$* | *KCl, HgCl, Hg.*		
Versuch 63.	0 Min.	+ 6·1
	10 „	+ 13·5
	25 „	+ 6·1
	45 „	+ 1·8
Versuch 64.	0 Min.	+ 7·0
	20 „	+ 11·7
	45 „	+ 1·7

Oxalate.

$K_2C_2O_4$:

Hg, HgCl, KCl | *$K_2C_2O_4$* || lebende Haut || *$K_2C_2O_4$* | *KCl, HgCl, Hg.*		
Versuch 65.	0 Min.	+ 2·6
	10 „	+ 0·6
Versuch 66.	0 Min.	+ 4·4
	20 „	+ 0·8

$Na_2C_2O_4$:

Hg, HgCl, NaCl | *$Na_2C_2O_4$* || lebende Haut || *$Na_2C_2O_4$* | *NaCl, HgCl, Hg.*		
Versuch 67.	0 Min.	+ 1·6
	15 „	+ 0·9
Versuch 68.	0 Min.	+ 7·1
	20 „	+ 1·1

Aus diesen Experimenten ergibt sich vor allem, dass eine E. K. nur dann sich entwickelt, wenn die Haut lebend ist. Die tote Haut verursacht, wenn man sie zwischen zwei Volumina derselben Lösung bringt, keine elektrische Erscheinung.

Zweitens beweisen viele Versuche, dass auch bei der lebenden Haut mit dem Auftreten postmortaler Veränderungen im Gewebe die E. K. allmählich abnehmen und das Streben zeigen, ganz aufzuhören. In der Tat sehen wir, dass die E. K., wenn die Haut mit unschädlichen Salzen (*NaCl*, *Na_2SO_4*) in Kontakt ist, lange Zeit hindurch einen ziemlich hohen und fast konstanten Wert beibehalten (siehe die Versuche 11. 12. 13. 14. 58. 59. 60. 61. 62.); dagegen sinkt die E. K., wenn die Haut mit Salzen in Kontakt ist, bei welchen eine toxische Wirkung auch auf

andere Gewebe konstatiert worden ist ($CaCl_2$, Oxalate), sehr schnell auf Null (siehe die Versuche 27. 28. 31. 32. 65. 66. 67. 68.).

Drittens ist bemerkenswert, dass sich bei den verschieden mit derselben Lösung ausgeführten Experimenten eine bedeutende Übereinstimmung der Resultate hinsichtlich der in den ersten Augenblicken sogleich nach Vorbereitung der Untersuchung gemessenen E. K. zeigt.

Nehmen wir das Mittel der bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte, so können wir die oben dargelegten Resultate folgendermassen zusammenfassen:

Salz	E. K.
KCl	0
$NaCl$	+ 28·7
$LiCl$	+ 45·3
$CaCl_2$	+ 11·6
KBr	0
$NaBr$	+ 32·0
KJ	0
NaJ	+ 47·0
KNO_3	— 2·9
$NaNO_3$	+ 30·9
$Ca(NO_3)_2$	— 6·5
K_2SO_4	+ 17·1
Na_2SO_4	+ 25·6
$MgSO_4$	+ 6·5
$K_2C_2O_4$	+ 3·5
$Na_2C_2O_4$	+ 4·3

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass ich mit den *Na*- und *Li*-Salzen weit grössere E. K. erhalten habe als mit den andern (mit Ausnahme des Na_2SO_4). Auch muss bemerkt werden, dass bei allen mit Na_2SO_4 ausgeführten Experimenten der Wert der E. K. allmählich gestiegen ist, bis er sogar 94·7 Millivolts erreichte (Versuch Nr. 60).

Die interessanteste und erwähnenswerteste Tatsache aber ist die, dass die lebende Froschhaut in Kontakt mit Lösungen von *KCl*, *KBr* und *KJ* keine E. K. erzeugt.

Dies namentlich beweist auf unwiderlegliche Weise, dass die Haut des Frosches an und für sich keine bioelektrische Eigenschaft besitzt, sondern dass die an der Oberfläche dieses Gewebes sich entwickelnden E. K. von der Beschaffenheit der Elektroden abhängen, mit welchen das Gewebe selbst in Berührung kommt, und besonders von der Durchlässigkeit, welche die Haut selbst gegenüber den verschiedenen Arten von Ionen besitzt, die sich in der umgebenden Flüssigkeit befinden.

Analysieren wir nun diese Resultate genauer, und vergleichen wir

vor allem, was wir bei *KCl* und *NaCl* auftreten sahen. — Die in Kontakt mit einer dezinormalen *KCl*-Lösung befindliche Haut ist nicht der Sitz irgend einer E. K., dagegen entwickelt sich aus der Haut, welche mit einer ebenfalls $^1/_{10}$-norm. *NaCl*-Lösung in Kontakt steht, eine E. K. von 19—43 Millivolts, und die äussere Oberfläche ist im Gegensatze zur innern negativ. Nun lassen sich aber diese Tatsachen leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Haut in beiden Richtungen für das Cl' und das $K^{\cdot}$ durchlässig ist, während sie dem $Na^{\cdot}$ gegenüber nur von aussen nach innen permeabel ist.

Um dies zu beweisen, müssen wir vor allem eine Definition der Durchlässigkeit aufstellen, die genauer ist als diejenige, welche im gewöhnlichen Sinne des Wortes liegt. Wir werden nämlich die Durchlässigkeit einer Schicht gegenüber einer Art von Ionen an der Beweglichkeit messen können, welche diese Ionen innerhalb der Schicht selbst besitzen. Ist innerhalb der Schicht die Beweglichkeit dieser Ionen gleich Null (Grenzfall), so werden wir sagen, die Membran sei ganz undurchlässig; ist die Beweglichkeit geringer als diejenige, welche die nämlichen Ionen im reinen Wasser haben, so werden wir sagen, die Membran sei wenig durchlässig; ist die Beweglichkeit gleich der im Wasser gemessenen, so werden wir sagen, die Membran sei ganz durchlässig.

Diese Art und Weise, die Durchlässigkeit einer Membran zu schätzen, ist durchaus keine künstliche insofern, als die Menge von Ionen, welche in der Zeiteinheit durch eine Membran gehen kann, vorausgesetzt, dass sie homogen ist, (bei konstantem osmotischen Druck und Temperatur) von nichts anderm abhängig sein kann, als von der Schnelligkeit, mit welcher die Ionen durch die Membran hindurchgehen können; anderseits besteht das einfachste Mittel für die Beurteilung der Durchlässigkeit einer Membran darin, dass man die Menge von Ionen bestimmt, welche die Membran in der Zeiteinheit hindurchliess.

Bezeichnen wir nun mit 1 die mit der äussern Hautoberfläche in Kontakt stehende Schicht Flüssigkeit und mit 2 die Flüssigkeit, welche mit ihrer innern Oberfläche in Beziehung steht. Nimmt man an, dass die Haut für Cl' in beiden Richtungen ganz und für $Na^{\cdot}$ nur von aussen nach innen durchlässig ist, so erhalten wir, wenn wir wie gewöhnlich mit u und v die Beweglichkeiten des Kations und des Anions in reinem Wasser und mit den gleichen, jedoch mit Indizes versehenen Buchstaben die Beweglichkeiten der Ionen in der äussern oder innern Schicht der Haut bezeichnen:

$$v_1 = v_2 = v$$

und:

$$u_1 = u \quad u_2 < u$$

d. h. der vorliegende Fall wird demjenigen des Kontaktes von Lösungen zweier Salze mit gleichem Anion und verschiedenen Kationen entsprechen.

Wenden wir nun die Plancksche Formel an, in der φ die elektrische Potentialfunktion (für eine Temperatur von 18°) bezeichnet:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{\cdot}02507 \ln \frac{u+v}{v+u_2},$$

so sieht man gleich, dass man, da die oben erwähnte Ungleichheit vorhanden ist, eine von Null verschiedene und von 1 nach 2 gerichtete E. K. erhalten muss, und das war in der Tat der Fall, wie wir gesehen haben.

Aber die Übereinstimmung zwischen diesen theoretischen Betrachtungen und dem experimentellen Ergebnis kann nur dann Beweiskraft haben, wenn man auf anderm Wege nachweist, dass hinsichtlich der Haut des Frosches die Bedingungen der Durchlässigkeit sich so verhalten, wie ich oben vorausgesetzt habe.

Dies gelang mir in der Tat durch ein sehr einfaches Experiment, das dazu bestimmt war, die Durchlässigkeit der Froschhaut für die *K*- und *Na*-Salze nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke entfernte ich sehr vorsichtig die Haut von den Hinterbeinen einiger Frösche und schnitt sie dann entsprechend der articulatio tibio-tarsea ab. Auf diese Weise erhielt ich vollkommen geschlossene Säckchen, an deren Öffnung ich ein Stückchen einer Glasröhre anpasste. In einigen Fällen sodann liess ich die Haut in ihrer natürlichen Lage, in andern kehrte ich sie so um, dass die Innenfläche der Haut der äussere Teil des Sackes wurde. Hierauf füllte ich diese Säckchen mit den zu versuchenden Dezinormallösungen und tauchte sie in Gläser, welche destilliertes Wasser enthielten; dabei trug ich Sorge, dass die beiden Flüssigkeiten auf demselben Niveau standen. Da ich von Zeit zu Zeit die äussere Flüssigkeit (mit $AgNO_3$ für die Chloride und Bromide und mit Stärke für Jodide) untersuchte, konnte ich die Durchlässigkeit der Froschhaut beurteilen. So z. B. erhielt ich für die Chloride folgende Resultate:

KCl in Kontakt mit der äussern Oberfläche der Haut
KCl „ „ „ „ innern „ „ „
NaCl „ „ „ „ äussern „ „ „

Die Reaktion des *AgCl* zeigt sich in der äussern Flüssigkeit nach ca. einer Stunde, und nach zwölf Stunden erhält man einen beträchtlichen Niederschlag.

NaCl in Kontakt mit der innern Oberfläche der Haut.
Nach zwölf Stunden zeigt sich noch keine deutliche Reaktion.

Ähnliche Resultate erhielt ich mit den Bromiden und Jodiden von *K* und *Na*.

Mithin kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass die Haut des Frosches undurchlässig ist von innen nach aussen für die Chloride, Bromide und Jodide des *Na*, während sie für diese nämlichen Salze von aussen nach innen und für die *K*-Salze in beiden Richtungen durchlässig ist. Und demzufolge sieht man, dass die Undurchlässigkeit der Haut in der Richtung von innen nach aussen nur für das Kation $Na^{\cdot}$ besteht. Ganz beiläufig will ich bemerken, dass die letztere Feststellung mit einer leicht zu begreifenden physiologischen Notwendigkeit in Übereinstimmung ist. Die Frösche leben in Flüssigkeiten mit sehr niedriger Konzentration (auch sehr gut in destilliertem Wasser). Wenn ihre Haut das Ausscheiden des *NaCl* gestattete, mit welchem ihr Blut reichlich versehen ist, so würde sehr bald der für sie unerlässliche Vorrat an diesem Salz erschöpft werden.

Ich kehre zu dem zurück, was ich oben dargelegt habe: die schon angestellten Betrachtungen sind also auf anderm Wege bewiesen, und man kann behaupten, dass bei den Fällen, für welche die oben niedergeschriebene Formel Geltung hat (binäre Elektrolyte mit einwertigen oder *n*-wertigen Ionen — in diesem zweiten Falle hätte aber der logarithmische Ausdruck den Faktor $1/n$), das Erscheinen einer Potentialdifferenz beim Kontakt einer Lösung mit einer Membran anzeigt, dass diese Membran mehr oder weniger durchlässig ist, wenigstens für eine Art dieser Ionen; alsdann kann man aus der Richtung der E. K., wenn man weitere Argumente hat, um zu unterscheiden, welches das Ion ist, für welches die Membran undurchlässig ist, die Richtung der Undurchlässigkeit erkennen.

Indem wir so mit der Untersuchung der erlangten experimentellen Resultate fortfahren, sehen wir nun zu, welche Schlussfolgerungen man aus den Versuchen mit KNO_3 ziehen kann.

Es ist uns schon bekannt, dass die Membran durchlässig ist für *K*, und dass mithin die E. K. von $-2{\cdot}2$ abhängig ist von der Undurchlässigkeit von NO_3.

Die Formel auf Seite 552 gibt uns:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{\cdot}02507 \ln \frac{u + v_1}{v_2 + u},$$

und da ja der Strom von dem (wie oben mit 1 bezeichneten) Innern der Haut nach dem (mit 2 bezeichneten) Äussern geht und demzufolge $\varphi_2 < \varphi_1$ ist, so erhält man $v_1 < v_2$, d. h. für NO_3' ist die Haut undurchlässig von innen nach aussen. Hinsichtlich $NaNO_3$ können wir eine ähnliche Schlussfolgerung ziehen. Wir wissen jetzt, dass die Haut undurchlässig ist für beide Ionen dieses Elektrolyten, und zwar in um-

gekehrter Richtung. Wir haben:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{\cdot}02507 \ln \frac{u+v}{v_1+v_2},$$

wobei u und v wie gewöhnlich die Beweglichkeit der Ionen $Na^{\cdot}$ und NO_3' im Wasser darstellen, u_2 die Beweglichkeit von $Na^{\cdot}$, wenn es das Streben hat, die Membran von innen nach aussen zu durchdringen, und v_1 die Beweglichkeit von NO_3', wenn es das Streben hat, die Membran von aussen nach innen zu durchdringen. Folglich, indem $u > u_2$ und $v > v_2$ ist, sehen wir, dass der Strom von aussen nach innen gehen muss, wie sich in der Tat aus dem Experiment ergibt (Versuch Nr. 52).

Ähnliche Betrachtungen kann man hinsichtlich $MgSO_4$ anstellen, auf welches man die oben dargelegten Resultate anwenden kann, weil es sich um einen binären Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen handelt. Was aber die andern Salze betrifft, so gestattet uns die Unzulänglichkeit der Theorie keine ausführlichere Behandlung der experimentellen Resultate.

In einer zweiten Reihe von Untersuchungen habe ich die E. K. bestimmt, welche sich an der Oberfläche der mit zwei verschiedenen Lösungen in Kontakt befindlichen Froschhaut entwickeln. In diesem Falle sind die Resultate komplizierter, da ja die E. K. ausser von den verschiedenen Durchlässigkeiten der Membranen für die verschiedenen Arten von Ionen auch von der Wirkung einer Lösung auf die andere abhängig sind.

In jedem Falle habe ich vergleichende Untersuchungen mit toter Haut angestellt, um die beiden oben erwähnten Faktoren voneinander unterscheiden zu können; auch habe ich, wenn es mir möglich war, nach den Planckschen Formeln die Kontaktpotentiale zwischen den verschiedenen Lösungen berechnet. Die Werte der Beweglichkeit der Ionen sind Kohlrausch entnommen und etwas verschieden von denjenigen, welche Planck bei der Berechnung der E. K. unter ähnlichen Bedingungen verwendet hat.

II. Reihe von Untersuchungen.

Verschiedene Lösungen auf beiden Seiten der Haut.

Chloride.

KCl, NaCl:

		Tote Haut		
		äussere Oberfläche	innere Oberfläche	
Versuch 69.	*Hg, HgCl, KCl*			*NaCl, HgCl, Hg*

E. K. = + 5·3.

E. K. berechnet nach der Planckschen Formel 5·2.

Versuch 70.

Hg, HgCl, NaCl	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*KCl, HgCl, Hg.*

E. K. = — 4·9.

Versuch 71.

Hg, HgCl, NaCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*KCl, HgCl, Hg.*

Zeit	E. K.
0 Min.	— 2·4
40 „	— 2·5
19 „	— 5·1

Versuch 72. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

E. K. = — 6·9.

Versuch 73. Dieselbe Anordnung.

0 Min.	— 3·2
35 „	— 2·4
65 „	— 3·8
2 Stdn.	— 1·1

Versuch 74.

Hg, HgCl, KCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*NaCl, HgCl, Hg.*

0 Min.	+ 10·1
19 „	+ 9·4
1 Stde.	+ 9·6

Versuch 75. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

E. K. = + 7·5.

Versuch 76. Dieselbe Anordnung.

0 Min.	+ 8·6
25 „	+ 7·3
55 „	+ 6·6

KCl, LiCl.

Versuch 77.

Hg, HgCl, KCl	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*LiCl, HgCl, Hg.*

E. K. = + 6·4.

E. K. berechnet nach der Planckschen Formel 7·6.

Versuch 78.

Hg, HgCl, LiCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*KCl, HgCl, Hg.*

20 Min.	— 4·0
50 „	— 5·9

Versuch 79. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

Zeit	E. K.
15 Min.	— 1·2
25 „	— 3·5
45 „	— 5·9

NaCl, LiCl.

Versuch 80.

Hg, HgCl, NaCl	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*LiCl, HgCl, Hg.*

E. K. = + 3·0.

E. K. berechnet nach der Planckschen Formel 2·5.

Versuch 81.

Hg, HgCl, LiCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*NaCl, HgCl, Hg.*
0 Min.			+ 38·6
10 „			+ 42·3
25 „			+ 44·4
50 „			+ 48·0

Versuch 82. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

0 Min.	+ 35·4
20 „	+ 20·8
35 „	+ 20·2

Versuch 83.

Hg, HgCl, NaCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*LiCl, HgCl, Hg.*
0 Min.			+ 34·6
15 „			+ 30·8
40 „			+ 37·5

Versuch 84. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

0 Min.	+ 29·3
20 „	+ 25·1
40 „	+ 23·3

$CaCl_2$, KCl.

Versuch 85.

Hg, HgCl, KCl	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*$CaCl_2$, HgCl, Hg.*

E. K. = + 15·9.

Versuch 86.

Hg, HgCl, $CaCl_2$	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*KCl, HgCl, Hg.*
0 Min.			— 12·6
10 „			— 11·6

Zeit	E. K.
25 Min.	— 11·1
35 „	— 9·3
55 „	— 9·3

Versuch 87. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

0 Min.	— 17·5
30 „	— 14·0
65 „	— 16·0

Versuch 88.

Hg, HgCl, KCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*$CaCl_2$, HgCl, Hg.*
0 Min.			+ 15·7
15 „			+ 8·7
30 „			+ 29·7
45 „			+ 28·7

Versuch 89. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

E. K. = + 17·5.

$CaCl_2$, NaCl.

Versuch 90.

Hg, HgCl, NaCl	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*$CaCl_2$, HgCl, Hg.*

E. K. = + 9·4.

Versuch 91.

Hg, HgCl, $CaCl_2$	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*NaCl, HgCl, Hg.*
10 Min.			+ 9·4
40 „			+ 12·9
65 „			+ 18·0
2 Stdn.			+ 15·2

Versuch 92. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

E. K. = + 13·6.

Versuch 93.

Hg, HgCl, NaCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*$CaCl_2$, HgCl, Hg.*
0 Min.			+ 22·7
30 „			+ 22·0
55 „			+ 11·9
2 Stdn.			+ 8·7

Versuch 94. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

E. K. = + 19·5.

$BaCl_2$, KCl.

Versuch 95.

Hg, HgCl, KCl	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*$BaCl_2$, HgCl, Hg.*

E. K. = + 12·0.

Versuch 96.

Hg, HgCl, $BaCl_2$	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*KCl, HgCl, Hg.*

Zeit	E. K.
0 Min.	— 16·9
25 „	— 11·6
65 „	— 1·9

Versuch 97.

Hg, HgCl, KCl	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*$BaCl_2$, HgCl, Hg.*

0 Min.	+ 13·5
30 „	+ 10·2

Bromide.

KBr, NaBr.

Versuch 98.

Hg, HgBr, KBr	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*NaBr, HgBr, Hg.*

E. K. = + 4·8.

E. K. berechnet nach der Planckschen Formel 5·0.

Versuch 99.

Hg, HgBr, NaBr	Tote Haut: äussere Oberfläche	Tote Haut: innere Oberfläche	*KBr, HgBr, Hg.*

E. K. = — 4·6.

Versuch 100.

Hg, HgBr, NaBr	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*KBr, HgBr, Hg.*

0 Min.	+ 7·9
20 „	+ 7·9

Versuch 101.

Hg, HgBr, KBr	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	*NaBr, HgBr, Hg.*

0 Min.	+ 11·1
20 „	+ 10·4
30 „	+ 6·1

Jodide.

KJ, NaJ.

Versuch 102.

	Tote Haut:		
Hg, HgJ, KJ	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*NaJ, HgJ, Hg.*

E. K. = + 4·6.

E. K. berechnet nach der Planckschen Formel 5·1.

Versuch 103.

	Lebende Haut:		
Hg, HgJ, KJ	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*NaJ, HgJ, Hg.*

Zeit	E. K.
0 Min.	+ 15·3
10 „	+ 10·1
20 „	+ 10·0
50 „	+ 10·0

Versuch 104.

	Lebende Haut:		
Hg, HgJ, NaJ	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*KJ, HgJ, Hg.*

10 Min.	— 1·1
30 „	— 4·5
50 „	— 4·5

Nitrate.

KNO_3, $NaNO_3$.

Versuch 105.

	Tote Haut:		
Hg, HgCl, KCl, KNO_3	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*$NaNO_3$ | NaCl, HgCl, Hg.*

E. K. = + 2·4.

Versuch 106.

	Lebende Haut:		
Hg, HgCl, KCl | KNO_3	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*$NaNO_3$ | NaCl, HgCl, Hg.*

E. K. = + 2·6.

Versuch 107.

	Lebende Haut:		
Hg, HgCl, NaCl | $NaNO_3$	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*KNO_3 | KCl, HgCl, Hg.*

E. K. = — 1·1.

Oxalate.

$K_2O_4C_2$, $Na_2O_4C_2$.

Versuch 108.

	Tote Haut:		
Hg, HgCl, KCl | $K_2O_4C_2$	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	*$Na_2O_4C_2$ | NaCl, HgCl, Hg.*

E. K. = + 2·2.

Versuch 109.

$Hg, HgCl, KCl \mid K_2O_4C_2$	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	$Na_2O_4C_2 \mid NaCl, HgCl, Hg.$
Zeit			E. K.
0 Min.			+ 16·8
15 „			+ 11·3

Versuch 110. Dieselbe Anordnung wie beim vorigen Versuch.

0 Min.	+ 12·9
15 „	+ 7·3

Versuch 111.

$Hg, HgCl, NaCl \mid Na_2O_4C_2$	Lebende Haut: äussere Oberfläche	Lebende Haut: innere Oberfläche	$K_2O_4C_2 \mid KCl, HgCl, Hg.$

E. K. = — 3·8.

Aus diesen Versuchen ergibt sich sogleich, dass die durch Kontakt zweier verschiedener Lösungen mit Dazwischentreten der toten Haut sich entwickelnden E. K. sich nicht von denjenigen unterscheiden, welche man in denselben Fällen, aber ohne Dazwischentreten der Haut erhält: was ein Beweis ist für das, was sich schon aus den Experimenten der 1. Reihe ergeben hat, dass nämlich die tote Haut keinen Potentialunterschied verursacht. Ist dagegen die Haut lebend, so verändern sich Grösse und Richtung der E. K.

In dieser Hinsicht wollen wir zuerst die mit den Chloriden angestellten Experimente betrachten. Bei der Kette *KCl*, *NaCl* geht der Strom von der Kalilösung zur Natriumlösung, weil die Beweglichkeit des $K^{\cdot}$ grösser ist als die Beweglichkeit des $Na^{\cdot}$. Bringen wir das *NaCl* in Kontakt mit der innern Schicht der Haut, so wird hier die Beweglichkeit des $Na^{\cdot}$ noch geringer sein; deshalb wird die E. K. dieselbe Richtung haben müssen wie in dem Falle, in welchem die beiden Lösungen durch eine ganz permeable Membran getrennt sind, ja sie muss sogar noch grösser sein, was in der Tat das Experiment beweist. Bringen wir das *NaCl* in Kontakt mit der äussern Schicht, da ja die Haut durchlässig ist für das $Na^{\cdot}$ von aussen nach innen und für $K^{\cdot}$ und Cl' nach beiden Richtungen, so müssen wir eine E. K. erhalten, die hinsichtlich der Grösse und Richtung derjenigen gleich ist, welche man mit einer toten Membran oder im Kontakt der Lösungen ohne Membran erhält; und dies wird in der Tat von dem Experiment bewiesen.

Gleiche Betrachtungen lassen sich anstellen bei den Ketten mit Bromiden und Jodiden von *K* und *Na*, sowie mit Chloriden von *K* und *Li*, und in allen diesen Fällen stimmen die experimentellen Resultate vollkommen mit der Theorie überein.

Hinsichtlich der Kette $NaCl$, $LiCl$ ist es angezeigt, einige andere Überlegungen anzustellen. Wir haben gesehen, dass die Haut des Frosches von innen nach aussen undurchlässig ist für die beiden Kationen Na' und Li'. Bezeichnen wir mit u die Beweglichkeit des Na' im Wasser, mit u' die Beweglichkeit von Li' ebenfalls im Wasser und mit u'_2 die Beweglichkeit von Li', wenn es bestrebt ist, die innere Schicht der Haut zu durchdringen. Bezeichnen wir mit v wie gewöhnlich die Beweglichkeit von Cl', so haben wir

$$u' < u \quad \text{und um so mehr} \quad u'_2 < u.$$

Mithin ergibt sich für die Kette

$NaCl$	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	$LiCl$

(wenn wir wie gewöhnlich 1 für den äussern und 2 für den innern Teil setzen), dass der Ausdruck

$$\ln \frac{u+v}{v+u'_2}$$

positiv ist, mithin $\varphi_2 > \varphi_1$, d. h. wir müssen Negativität erhalten entsprechend der äussern Oberfläche der Haut, was sich in der Tat beim Experiment herausgestellt hat.

Für die folgendermassen zusammengesetzte Kette

$LiCl$	äussere Oberfläche	innere Oberfläche	$NaCl$

finden wir, dass die äussere Oberfläche negativ ist, d. h.

$$\ln \frac{u'+v}{v+u_2}$$

(wo mit u_2 die Beweglichkeit von Na' in der innern Schicht der Haut bezeichnet ist) ist positiv; folglich muss gelten

$$u_2 < u',$$

d. h. die Schnelligkeit, mit welcher Na' danach strebt, die Haut von innen nach aussen zu durchdringen, ist noch geringer als die normale Schnelligkeit von Li' im Wasser.

Ähnliche Betrachtungen könnte man bezüglich der andern Experimente anstellen, aber es scheint mir einstweilen genügend, die experimentellen Angaben darüber zu veröffentlichen.

Zusammenfassung.

Aus diesen Versuchen ergibt sich mithin, dass die lebende Haut des Frosches im Kontakt mit verschiedenen Lösungen von Elektrolyten Sitz einer E. K. ist, wohingegen dies nicht mehr nachweisbar ist, wenn man die Haut getötet hat.

Die Grösse und Richtung der sich unter diesen Bedingungen entwickelnden E. K. hängt hauptsächlich ab von der Beschaffenheit der Elektrolyten, mit welchen die Haut in Kontakt gebracht wird; dies stimmt auch mit den oben angeführten bibliographischen Angaben überein.

Die lebende Froschhaut verursacht im Kontakt mit Lösung von *KCl*, *KBr* und *KJ* keine E. K. Dies beweist, dass die Haut des Frosches an und für sich keine bioelektrische Eigenschaft besitzt.

Die elektrischen Erscheinungen der Haut des Frosches lassen sich nach der Planckschen Theorie über das Kontaktpotential zwischen verdünnten Elektrolytlösungen leicht erklären, wenn man eine verschiedene Durchlässigkeit der innern und äussern Schicht für die verschiedenen Arten von Ionen annimmt.

Literatur.

Du Bois-Reymond, Untersuchungen über die tierische Elektrizität. **2,** Teil 2, 9—16. Berlin, Reimer 1848.

Roeber, Über das elektromotorische Verhalten der Froschhaut bei Reizung ihrer Nerven. Archiv f. Anatomie und Physiologie, physiol. Abtlg. 1869, 633.

Engelmann, Die Hautdrüsen des Frosches. Pflügers Archiv 1872, **6,** 97.

Rosenthal, Über das elektromotorische Verhalten der Froschhaut. Archiv f. Anatomie und Physiologie, physiol. Abtlg. 1865, 303.

Hermann, Über die Sekretionsströme und die Sekretreaktion der Haut bei Fröschen. Pflügers Archiv 1872, **17,** 291.

Bach und Oehler, Beiträge zur Lehre der Hautströme. Pflügers Archiv **22,** 30 (1880).

Bayliss and Bradford, On the electrical phenomena accompanying secretion in the skin of the Frog. Journal of Physiology **7,** 217 (1886).

Reid and Tollputt, Further observations on the electromotive properties of the skin of the common eel. Journal of Physiology **16,** 207 (1894).

Waller, The Frog's skin as an electrical organ. Proc. of the Physiol. Soc. 1900. — On skin currents. Proc. of the Roy. Soc. **68,** 480 (1901).

Galeotti, Über die Permeabilität der tierischen Membranen. Diese Zeitschr. **40,** 481 (1902).

Planck, Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte. Wied. Ann. **41.**

Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Säuren.

Von

K. Drucker.

Die gute Erfüllung des Verdünnungsgesetzes, welche vor einiger Zeit an Lösungen der Pikrinsäure gefunden wurde, forderte zu weiterer Anwendung des damals als theoretische Grundlage benutzten Verteilungssatzes auf. Leider ist aber die Zahl der für solche Versuche geeigneten Stoffe sehr gering, denn fast alle assoziieren sich im zweiten Lösungsmittel, besonders wenn man das sonst sehr bequeme Benzol oder einen diesem verwandten Stoff anwendet. Lösungsmittel von grosser „dissoziierender Kraft" dagegen entsprechen der Forderung der Nichtmischbarkeit mit Wasser bekanntlich im allgemeinen um so weniger, je geringer die in ihnen gelösten Stoffe assoziiert sind[1]). Muss also der Assoziation Rechnung getragen werden, so braucht man noch eine neue Konstante, und diese Komplikation wirkt auf die Berechnung der experimentellen Ergebnisse recht ungünstig ein.

Dazu kommt die starke Verschiebung des Teilungsverhältnisses, welche bei solchen assoziationsfähigen Stoffen mit wachsender Verdünnung das Wasser sehr begünstigen muss, man kann daher so hoch verdünnte Lösungen wie bei der Pikrinsäure nicht untersuchen.

Von bekannten starken Elektrolyten gehören hierher und sind, wenn auch nicht speziell mit Rücksicht auf die Frage des Verdünnungsgesetzes, zum Teil schon untersucht worden die halogensubstituierten Fettsäuren, insbesondere Trichloressigsäure und ihre nächsten Verwandten. Auch ein Teil der im folgenden mitzuteilenden Versuche wird sich mit diesen Stoffen beschäftigen.

Ein anderer Teil soll eine bereits von anderer Seite aufgestellte Überlegung mit Hilfe neubeschaffter Zahlen prüfen. Die neuerdings erweiterten Formeln der Lösungsgesetze tragen durch neue Konstante der gegenseitigen Einwirkung der gelösten Stoffe aufeinander Rechnung, und man darf wohl erwarten, dass, wenn die bei einem starken Elek-

[1]) Eine Ausnahme bilden, wie es scheint, ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie das von **Nernst** und **Hohmann** benutzte Amylen, eventuell sind auch manche Nitrile und hochmolare Fettsäuren brauchbar.

trolyten gefundenen Anomalien reeller Natur sind, ein Gemisch zweier Stoffe verstärkte Abweichungen zeigen wird. Das zur Prüfung dieser Vermutung brauchbare Zahlenmaterial betrifft aber meist Kombinationen, welche nicht hinreichend empfindlich gegen solche Störungen sind, und es erschien daher angebracht, weitere Messungen anzustellen.

Für die spätern Rechnungen wird häufig die Beweglichkeit $u_{H^\cdot}$ des Wasserstoffions bei 18° nötig sein. Kohlrausch[1]) setzt diese Konstante zu 318 an, von anderer Seite wird jedoch vermutet, dass dieser Wert zu gross sei, und so gibt z. B. das Handbuch von Ostwald und Luther 314 an. Der gegen diese Annahme im Hinblicke auf die umfänglichen Berechnungen Kohlrauschs vielleicht zu erhebende Vorwurf der Willkürlichkeit erscheint nicht stichhaltig. Denn einmal ist es eine Tatsache, dass ein kleinerer Wert als 318 die Erfüllung des Verdünnungsgesetzes verbessert[2]), ein meiner Ansicht nach gewichtiges Argument; dann aber zeigt sich bei der Durchsicht der vorhandenen Messungen von Überführungszahlen, aus denen ja $u_{H^\cdot}$ abgeleitet ist, resp. abgeleitet werden kann, eine solche Verschiedenheit der Resultate, dass man noch grössere Differenzen als 4 auf 318 daraus erklären könnte.

Anderseits liegen die neuen Messungen von Noyes und Sammet[3]) vor, welche zu dem ganz ungewöhnlich hohen Werte $u_{H^\cdot} = 330$ führen. Wenn diese Zahl wirklich die richtige ist — und in Anbetracht der Sorgfalt, mit welcher die Versuche durchgeführt wurden, muss mit dieser Möglichkeit ernstlich gerechnet werden —, so bedarf ein grosser Teil der vorhandenen Leitfähigkeitsdaten, nämlich das gesamte Material für starke und mittelstarke Säuren, deren Dissoziationskonstante etwa oberhalb 0·01 liegen, der Nachprüfung, weil dann der dringende Verdacht vorliegt, dass die Leitfähigkeiten für verdünnte Lösungen zu klein gefunden worden sind[4]). Denn man wird kaum die Annahme machen wollen, dass für mittlere Konzentrationen, bei mässigen Dissoziationsgraden, das Verdünnungsgesetz leidlich zutrifft, während reelle Abweichungen in geringern Konzentrationen auftreten.

---

[1]) Berliner akadem. Berichte 1901, 1026.

[2]) Nach privater Mitteilung Prof. Luthers ist dieses Argument bei der oben erwähnten Annahme, $u_{H^\cdot} = 318$ sei zu gross, als besonders gewichtig in Betracht gezogen worden.

[3]) Diese Zeitschr. 43, 49 (1903).

[4]) Den Leitfähigkeiten, welche an hochverdünnten Lösungen gemessen worden sind, scheinen überhaupt noch gewisse Fehler anzuhaften, deren Ursache und Grösse zwar noch nicht klar liegen, auf deren Vorhandensein aber mit grosser Wahrscheinlichkeit das häufig bei hohen Verdünnungen gefundene Minimum der Dissoziationskonstanten hindeutet.

Der Wert, welcher hier benutzt werden soll, ist nicht aus Überführungsversuchen abgeleitet worden, sondern ebenso, wie dies schon einmal geschehen, berechnet worden. Es wurde für einen bestimmten starken Elektrolyten die Dissoziationskonstante als bekannt angenommen und jeder der damit berechneten Dissoziationsgrade mit dem Leitfähigkeitswerte kombiniert. Auf diese Weise hat sich an Lösungen der Pikrinsäure[1]) für 25° $u_{H\cdot} = 338$ ergeben, bei 18° zeigte sich bei ganz gleicher experimenteller Anordnung folgendes, wenn C die Konzentration in Molen pro Liter, λ die molare Leitfähigkeit und λ_∞ deren Grenzwert bezeichnen während der Dissoziationsgrad γ aus der früher[1]) gefundenen Dissoziationskonstanten $k = 0{\cdot}164$, resp. dem zugehörigen Teilungskoeffizienten gegen Benzol $k = 0{\cdot}0281$ abgeleitet ist. λ' und λ'_∞ sind die Zahlen, welche man unter Vernachlässigung der Wasserleitfähigkeit erhält[2]):

Tabelle 1.

C	γ	λ	$l_\infty = \frac{\lambda}{\gamma}$	λ'	$\lambda_\infty{}'$	γ'
0·03480	0·847	302·3	357	302·3	357	0·885
0·01740	0·911	318·0	349	318·0	349	0·930
0·00870	0·951	327·1	344	327·2	344	0·957
0·00435	0·974	332·9	342	333·2	342	0·975
0·002175	0·987	336·6	341	337·1	342	0·985
0·001088	0·993	338·1	341	339·1	342	0·991

Wird hiernach $\lambda_\infty = 342$ angenommen und die Beweglichkeit des Anions zu $v_A = 30$ angesetzt, so wird $u_{H\cdot} = 342 - 30 = 312$. Mit diesem Werte findet man $\gamma' = \frac{\lambda}{342}$.

Dieser Wert für $u_{H\cdot}$ liegt also noch unterhalb des oben erwähnten 314. Die Frage, ob er der Wahrheit näher kommt als einer der andern, sei absichtlich offen gelassen, weil ihre erschöpfende und bestimmte Beantwortung die Vermehrung des wenig umfangreichen vertrauenswerten Zahlenmaterials der Leitfähigkeits- und besonders der Überführungsversuche voraussetzt. Da aber dieser Endwert 312 aus Leitfähigkeitsdaten abgeleitet ist, so darf geprüft werden, ob seine Anwendung auf andere starke Elektrolyte das Verdünnungsgesetz erfüllt, oder ob, wie hier bei der Pikrinsäure, für höhere Konzentrationen ein Gang vorliegt.

Ob nun ein kleinerer Endwert dem Ostwaldschen Gesetze besser Genüge leistet, kann sich bekanntlich bei schwachen Säuren nicht zeigen,

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 827 (1903).

[2]) Diese spezifische Leitfähigkeit des Wassers betrug bei 18° $1{\cdot}3.10^{-6}$ und wird hier nicht abgezogen werden.

dagegen eignen sich mittelstarke Säuren gut für eine solche Prüfung. Im folgenden ist für Monobromessigsäure eine Rechnung dieser Art durchgeführt[1]).

Die Anionenbeweglichkeit für 18° ist hier zu $u_A = 34{\cdot}8$ angenommen, daraus folgt:

$$\text{I.}\quad \lambda_\infty = 34{\cdot}8 + 312 = 347,$$
$$\text{II.}\quad \lambda_\infty = 34{\cdot}8 + 330 = 365.$$

Tabelle 2.

Temperatur 18° ± 0·05.

C	λ	γ (I)	k (II)	γ (II)	k (I)
0·3121	22·71	0·0656	0·00144	0·0622	0·00129
0·1561	32·09	0·0928	0·00147	0·0880	0·00132
0·0780	44·43	0·128	0·00147	0·121	0·00131
0·0390	60·84	0·176	0·00147	0·167	0·00130
0·01950	82·78	0·239	0·00146	0·227	0·00130
0·00975	110·3	0·319	0·00146	0·302	0·00127
0·004875	143·4	0·415	0·00144	0·393	0·00124
0·002438	183·4	0·530	0·00146	0·502	0·00123
0·001219	224·8	0·651	0·00152	0·616	0·00121

Der Unterschied zwischen k(I) und k(II) ist klein, aber deutlich erkennbar. Ostwald fand für 25° $k = 0{\cdot}00138$, wobei $u_{H\cdot} = 342$ gesetzt ist, und schreibt die Abnahme mit der Konzentration auf Rechnung einer Zersetzung. $u_{H\cdot} = 338$ führt zu $k = 0{\cdot}00142$ bei 25°. Kortright[2]) hat die Dissoziationswärme der Säure zwischen 0 und 25° berechnet. Wenn man die von ihm benutzten k mit den hier angegebenen vergleicht, erkennt man, wie wenig sicher bis jetzt derartige Rechnungen an Säuren ausgeführt werden können[3]).

---

[1]) Mit Rücksicht auf die Abhandlung von Noyes und Sammet (Diese Zeitschrift **43**, 513. 1903) sei hier bemerkt, dass die Konstanz von k für *o*-Nitrobenzoesäure sich bessert, wenn man den Wert $u_{H\cdot} = 338$ bei 25° einführt.

[2]) Amer. Chem. Journ. **18**, 365 (1896).

[3]) Als stärkere Säure sollte Maleïnsäure untersucht werden, weil sie nach Ostwald erst in sehr hohen Verdünnungen zweibasisch dissoziiert ist. Indessen kann auf die mit ihr erhaltenen Zahlen kein Gewicht gelegt werden, weil sie sich anscheinend doch etwas weniger einfach verhält. Da die Messung aber einmal gemacht wurde, so sei sie hier mitgeteilt. Der Grenzwert beträgt nach Ostwalds Schätzung bei 25° $\lambda_\infty = 371$, mithin die Anionbeweglichkeit $u_{A\cdot} = 371 - 342 = 29$, binäre Dissoziation vorausgesetzt. Bei 18° würde daher $u_A = 25$ werden; und die folgenden für 18° ± 0·05 geltenden Zahlen sind wiederum doppelt berechnet:

$$\lambda_\infty = 25 + 312 = 337 \quad \text{(I)}$$
$$\lambda_\infty = 25 + 330 = 355 \quad \text{(II)}$$

Weiter unten mitgeteilte Bestimmungen betreffen Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure. Die Leitfähigkeitsergebnisse, welche an diesen Stoffen bei 18° erhalten wurden, mögen sich hier anschliessen.

Dichloressigsäure ergab Tabelle 3, in welcher wiederum zwei verschiedene Grenzwerte benutzt sind:

$$\text{I.}\quad \lambda_\infty = 312 + 33 = 345,$$
$$\text{II.}\quad \lambda_\infty = 318 + 33 = 351.$$

Tabelle 3.

Temperatur 18° ± 0·05.

C	λ	γ_1	k_1	γ_2	k_2	α
0·1539	168·2	0·488	0·0718	0·478	0·0676	0·447
0·07695	206·5	0·599	0·0690	0·587	0·0641	0·549
0·03848	240·0	0·695	0·0612	0·681	0·0561	0·667
0·01924	271·3	0·786	0·0557	0·770	0·0495	0·776
0·00962	297·0	0·861	0·0513	0·844	0·0439	0·861
0·00481	317·4	0·920	0·0510	0·902	0·0400	—
0·00240	329·5	0·957	0·0515	0·939	0·0347	—
0·001202	340·0	(0·984)	(0·073)	(0·964)	(0·0311)	—

Die Zahlen Ostwalds, welche für 25° gelten, stimmen nicht ganz mit k(I), dagegen fand Arrhenius[1]) bei 18° einen Gang, welcher dem hier beobachteten entspricht. Auch die Ergebnisse Eulers[2]) stimmen zu den meinen.

Für Trichloressigsäure findet man die Anionbeweglichkeit für 25° aus dem Natriumsalze nach Ostwald zu $v_A = 87{\cdot}0 - 51{\cdot}0 = 36{\cdot}0$, also bei 18° mit Hilfe eines Temperaturkoeffizienten von 2·2% pro Grad zu 30. Für λ_∞ finden wir daher bei 18° wieder:

c	λ	γ(I)	k(I)	γ(II)	k(II)
0·1266	97·5	0·290	0·0150	0·274	0·0131
0·06331	127·5	0·379	0·0147	0·359	0·0127
0·03165	162·9	0·485	0·0145	0·458	0·0123
0·01582	201·7	0·600	0·0142	0·568	0·0118
0·00791	240·5	0·716	0·0143	0·678	0·0117
0·003957	277·6	0·826	0·0155	0·782	0·0111
0·001978	305·2	0·908	0·0177	0·860	0·0104
0·000989	328·1	0·976	0·0392	0·924	0·0111
0·000495	343·8	—	—	0·968	0·0145

Wegen der Unsicherheit der ganzen Berechnung muss es jedermann überlassen bleiben, welchen Zahlen er mehr Vertrauen schenken will, jedenfalls hat aber der Gang von k(I) nichts Unwahrscheinliches.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 100 (1889). [2]) Diese Zeitschr. 21, 267 (1896).

I. $\lambda_\infty = 30 + 312 = 342$,
II. $\lambda_\infty = 30 + 318 = 348$,

und damit ergibt sich:

Tabelle 4.

Temperatur 18° ± 0·05.

C	λ	γ (I)	k (I)	γ (II)	k (II)	α
0·1331	293·5	0·856	0·68	0·840	0·59	0·791
0·06655	308·0	0·901	0·55	0·884	0·45	0·874
0·03328	319·7	0·936	0·46	0·917	0·34	0·929
0·01664	328·6	0·963	0·42	0·944	0·27	—
0·00832	334·6	0·980	0·40	0·961	0·20	—
0·00416	342	—	—	0·981	0·21	—

Es scheint also k (I) dem Werte 0·4 nahe zu liegen[1]).

$\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure ergab Tabelle 5. Ostwald nimmt für 25° λ_∞ um sechs Einheiten kleiner an als das der Trichloressigsäure, nämlich zu 376. Diese Differenz reduziert sich für 18° auf fünf Einheiten, und setzen wir danach die Anionbeweglichkeit $v_A = 25$, so wird:

I. $\lambda_\infty = 25 + 312 = 337$,
II. $\lambda_\infty = 25 + 318 = 343$.

Tabelle 5.

Temperatur 18° ± 0·05.

C	λ	γ (I)	k (I)	γ (II)	k (II)	α
0·1108	241·0	0·715	0·20	0·700	0·18	—
0·0554	274·0	0·813	0·20	0·796	0·17	0·802
0·0277	295·5	0·876	0·17	0·849	0·13	0·879
0·01385	312·7	0·929	0·17	0·910	0·13	—
0·00693	325·5	0·965	0·18	0·945	0·11	—
0·00346	329·8	0·980	0·17	0·960	0·08	—
0·00173	337	(0·995)	(0·3)	0·975	0·06	—

k (I) darf im Mittel zu 0·18 angenommen werden, während Ostwald vermutete, dass es bei 25° um 0·10 liege. Dazu ist zu beachten, dass Ostwald durchweg höhere Endwerte annimmt, seine Wasserstoffbeweglichkeit beträgt bei 25° $u_{H\cdot} = 342$.

Ein Vergleich der drei letzten Tabellen zeigt, dass der Wert $u_{H\cdot} = 312$ zu guten Konstanten führt, die bei den beiden Essigsäuren erst in ziemlich hohen Verdünnungen, bei der Trichlorbuttersäure dagegen schon in höherer Konzentration vorhanden sind, ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Erfüllung des Verdünnungsgesetzes nicht allein

[1]) Von Leitfähigkeitsmessungen bei andern Temperaturen seien hier nur erwähnt die von Ostwald (25°), Diese Zeitschr. **3**, 117 (1889); Rivals (16°); Compt. rend. **125**, 574 (1897); Wood (0°), Diese Zeitschr. **18**, 523 (1895).

von der Zahl der Ionen, sondern auch von der speziellen Natur des Elektrolyten abhängt[1]).

Wir gehen nunmehr zu den Versuchen anderer Art über. Ganz analog den frühern Messungen an Pikrinsäure[2]) wurden bei 18° Verteilungsbestimmungen an den genannten Halogenfettsäuren vorgenommen, und es kann bezüglich der experimentellen Einzelheiten auf jene Arbeit verwiesen werden. Die Bezeichnungen sollen ebenfalls beibehalten werden, und es bedeuten daher:

C Gesamtkonzentration in H_2O,
Z „ „ C_6H_6,
c_2 Konzentration der Ionen in H_2O,
c_1 „ des Restes in H_2O,
x_1 „ des normalen, nicht polymerisierten Stoffs in C_6H_6,
x_2 „ des polymeren Teiles in C_6H_6,

alle in Molen pro Liter; ferner:

$k = \frac{c_2^2}{c_1}$ die Dissoziationskonstante,

$\varkappa = \frac{c_1}{x_1}$ den Teilungskoeffizienten,

$K = \frac{x_2}{x_1^2}$ die Polymerisationskonstante,

$\varrho = \frac{C}{Z}$ das einfache Teilungsverhältnis,

„Diff." den relativen Unterschied der vor und nach der Einstellung des Gleichgewichtes vorhandenen, d. h. durch Titration gefundenen Gesamtstoffmengen.

Infolge der Polymerisation reicht die frühere einfache Rechenweise nicht hin, sondern es muss entweder k oder K bekannt sein. Daher wurden auch Gefrierdepressionen in Benzol gemessen. Die Polymerisationen sind recht beträchtlich, wie man schon aus verschiedenen Messungen weiss[3]), und aus den Werten unter ϱ geht hervor, dass mit

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **46**, 851 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **46**, 827 (1903).

[3]) Nernst und Hohmann, Diese Zeitschr. **11**, 352 (1893), ferner Auwers, Diese Zeitschr. **12**, 701 (1893); Paternò, Gazz. chim. **19**, (1889); man vergl. hierzu Frankland und Farmer (NO_2), Journ. Chem. Soc. **79**, 135 (1901) und Zanninovich-Tessarin, Diese Zeitschr. **19**, 254 (1896), bezüglich $HCOOH$ als Lösungsmittel.

wachsender Verdünnung C gegenüber Z eine sehr starke Begünstigung erfährt, die es leider auch verhindert, in das wichtigste Konzentrationsgebiet einzudringen.

Trichloressigsäure ergab bei 18° ± 0·05.

Tabelle 6.

Nr.	C	Z	Diff.	ϱ
1.	1·153	0·1525	— 2·4%	7·55
2.	0·9845	0·1081	— 0·8	9·10
3.	0·4512	0·02213	— 0·1	20·4
4.	0·2366	0·00662	— 1·2	35·8
5.	0·1305	0·00232	— 0·4	56·3
6.	0·1096	0·00163	+ 0·1	67·2
7.	0·0808	0·00101	+ 0·4	80·0
8.	0·0538	0·000501	— 0·8	107
9.	0·0535	0·000465	— 0·9	115

Nernst und Hohmann[1]) haben die gleiche Bestimmung bei 22° ausgeführt, sie fanden:

Tabelle 7.

Nr.	C	Z	ϱ
I.	1·580	0·3680	4·29
II.	1·310	0·2350	5·57
III.	1·058	0·1540	6·87
IV.	0·929	0·1038	8·85
V.	0·567	0·0374	15·17
VI.	0·329	0·0148	22·2

Dieselben Autoren bestimmten die Gefrierdepression des Benzols durch Trichloressigsäure zu Δ, wenn in 1 kg Benzol N Mole Säure gelöst waren, während ein nichtpolymerer Stoff $\Delta' = 5{\cdot}13 \,.\, N$ ergeben sollte.

Tabelle 8.

N	Δ	Δ'	d	M	x_1	K	K'
0·0998	0·35	0·51	0·900	0·0898	0·0335	26	14
0·1918	0·67	0·98	0·908	0·1741	0·0461	32	19
0·2762	0·88	1·42	0·913	0·2522	0·0604	25	14
0·4300	1·33	2·21	0·920	0·3955	0·0805	24	14

d bedeutet das spezifische Gewicht der Lösung etwa bei 5° und ergibt die Konzentration $M = N.d$ in Molen pro Liter. Ferner ist:

$$x_1 = M \cdot \frac{2\Delta - \Delta'}{\Delta'}, \tag{1}$$

$$x_2 = \frac{M - x_1}{2}, \tag{2}$$

[1]) Loc. cit.

$$K = \frac{x_2}{x_1^2}. \qquad (3)$$

K' ist mit der Depressionskonstanten $E = 4{\cdot}90$ berechnet und zeigt deren grossen Einfluss.

Ich fand mit dem kleinen Beckmannschen Apparate unter Berücksichtigung der Unterkühlung und der hier unbedeutenden Nernstschen Korrekturen:

Tabelle 9.

N	Δ	Δ'	d	M	x_1	K	K'
0·0551	0·181	0·283	0·904	0·0498	0·0139	67	57
0·0769	0·262	0·394	0·906	0·0696	0·0230	44	29
0·1727	0·565	0·887	0·909	0·1570	0·0430	31	20
0·2805	0·887	1·440	0·915	0·2567	0·0595	28	14

Man erkennt, dass die Genauigkeit der Berechnung, wie sie früher an der Pikrinsäure durchgeführt wurde, durch die Unsicherheit von K beeinträchtigt werden muss, und in der Tat findet man unter Benutzung des mittlern Wertes $K = 27$ (Tabelle 8) für k Resultate, welche, ganz wie früher bei der Pikrinsäure berechnet, keine Konstanz erkennen lassen, wie aus Tabelle 10 hervorgeht.

Tabelle 10.

Nr.	C	k
1.	1·153	0·35
2.	0·9845	0·27
3.	0·4512	0·14
4.	0·2366	0·07
5.	0·1305	0·03

Dass dieser Gang als reell und durch die Anomalie starker Elektrolyte bedingt gelten darf, ist wohl nicht sehr wahrscheinlich.

Die Berechnung kann aber auch anders geführt werden. Nimmt man k als bekannt an, so lässt sich unter Umkehrung des ganzen Verfahrens K berechnen.

Im vorliegenden Falle ist dieser Weg gangbar. Die oben angeführten Leitfähigkeitsmessungen weisen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einen Wert von k hin, der nicht viel unterhalb 0·4 liegt. Ostwalds Zahlen führen für 25° etwa zu $0{\cdot}3 > k > 0{\cdot}2$, und die genauesten für Trichloressigsäure gemessenen Gefrierdepressionen ergaben[1]) nach der Berechnung Wildermanns etwa $k = 0{\cdot}2$ bis 0·25.

Demgegenüber steht der bisher allgemein angenommene Wert $k =$

[1]) Wildermann, Diese Zeitschr. **19**, 244 (1896).

1·21, welcher von Ostwald[1]) aus einer Inversionsmessung in 0·5-molarer Lösung abgeleitet wurde. Er darf wohl nach den spätern Ergebnissen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Für die folgenden Rechnungen wählen wir $k = 0{\cdot}2500$, eine Zahl, die innerhalb der Fehlergrenzen für verdünnte Lösungen den Tatsachen gerecht wird, und erhalten mit Benutzung der früher definierten Zeichen:

$$c_1 = {}^1/_2 \{k + 2C - \sqrt{k(k+4C)}\}. \tag{4}$$

Für zwei Konzentrationen gilt:

$$\frac{c_1}{c_1'} = a = \frac{z_1}{z_1'}, \tag{5}$$

$$K = \frac{c_1}{z_1} = \frac{c_1'}{z_1'}, \tag{6}$$

$$\varkappa = \frac{c_1 - a^2 c_1'}{z - a^2 z'}. \tag{7}$$

Hiernach ergibt die Berechnung der in Tabelle 6 enthaltenen Zahlen unter Kombination von je zwei Versuchspaaren für $\varkappa$.

Tabelle 11.

$$K = \frac{c_1}{z_1}.$$

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	—	—	—	—	—	—	—	—	–
2.	(35·7)	—	—	—	—	—	—	—	–
3.	18·2	(17·9)	—	—	—	—	—	—	–
4.	18·4	18·4	(17·6)	—	—	—	—	—	–
5.	17·6	17·5	17·1	(17·0)	—	—	—	—	–
6.	18·7	18·6	18·7	18·8	(23·3)	—	—	—	–
7.	17·5	17·4	17·4	17·2	17·4	(15·9)	—	—	–
8.	17·1	17·0	17·0	16·9	16·3	16·5	(16·1)	—	–
9.	17·3	18·1	18·2	18·1	18·3	18·0	19·0	—	–
Mittel	17·8	17·8	17·7	17·8	17·3	17·3	19·0	—	–

Das Gesamtmittel beträgt unter Auslassung der eingeklammerten Werte: $\varkappa = 17{\cdot}8$.

Die Konstanz dieser Zahl erscheint überraschend in Anbetracht der Höhe der Konzentrationen. Ein ganz geringer Gang scheint vorhanden zu sein, überschreitet aber die Versuchsfehler kaum. Bedient man sich weiter dieses Mittelwertes, so resultiert für die Komplexkonstante K die folgende Tabelle:

[1]) Diese Zeitschr. 3, 177 (1889).

Tabelle 12.

$$K = \frac{z_2}{z_1^2}.$$

Nr.	Z	z_1	z_2	K
1.	0·1525	0·0406	0·0560	33·9
2.	0·1081	0·0336	0·0373	33·1
3.	0·02213	0·01225	0·00494	32·8
4.	0·00662	0·00505	0·00079	31·0
5.	0·00232	0·00202	0·00015	37

Abgesehen von dem letzten naturgemäss unsichern Werte erkennt man also ein zwar nicht sehr starkes, aber doch beständiges Abnehmen von K mit der Konzentration. Nun ergibt eine Diskussion der Formeln, dass, wenn k zu klein angenommen wird, K vergrössert erscheint. Ist also der Gang von K in Tabelle 17 auf reelle Ursachen begründet, so ergibt sich, dass für die Dissoziation in H_2O mit $k = 0{\cdot}2500$ ein zu kleiner Wert, z. B. für Nr. 1., berechnet worden ist. Um zu einer Schätzung zu gelangen, welcher Wert für k zur Konstanz von K geführt hätte, berechnen wir rückwärts und erhalten mit $K = 31{\cdot}0$.

Tabelle 13.

Nr.	C	Z	z_1	c_1	k	$\varkappa$
1.	1·153	0·1525	0·0421	0·720	0·283	17·1
2.	0·9845	0·1081	0·0344	0·598	0·281	17·4
3.	0·4512	0·02213	0·001245	0·218	0·258	17·5
4.	0·2366	0·00662	0·00505	0·0900	0·250	17·8

Der hier zutage tretende Gang von k und $\varkappa$ muss wohl als reell angesehen werden, er ist aber sehr klein und geht selbst für die höchstkonzentrierten Lösungen nicht über die Unsicherheit hinaus, welche, wie oben gezeigt wurde, bezüglich k besteht. Die Korrektionen, welche diesen Gang auf völlige Konstanz reduzieren würden, ergeben sich bei näherer Betrachtung als von einer Grösse, welche der der Löslichkeitsbeeinflussung indifferenter Stoffe durch starke Säuren nahekommt. Die Berechnung in extenso durchzuführen, hat aber wohl wenig Zweck, weil die Genauigkeit der Versuche nicht ausreicht[1]).

Die Benutzung von $k = 0{\cdot}25$ führt also tatsächlich zu fast konstanten Werten des Komplexverhältnisses K, selbst für normale Lösung. Die Vernachlässigung der oben erwähnten Löslichkeitsbeeinflussung, die ja auch für Säuren die bei Neutralsalzen beobachteten Beträge nicht

[1]) Von der Mitteilung der Berechnung der Versuche von Nernst und Hohmann (siehe oben) ist der Raumersparnis halber abgesehen worden, das Ergebnis weicht von unsern Zahlen nicht wesentlich ab.

erreicht, vermag also die Berechnung in diesem Falle nur wenig zu verändern.

Eine weitere Frage ist nun die, ob der Wert $K = 33{\cdot}0$, den wir der Tabelle 12 als Mittel entnehmen, imstande ist, die früher mitgeteilten Bestimmungen der Gefrierdepression hinreichend genau wiederzugeben.

Man erhält (vgl. Tabelle 9):

$$K = \frac{z_2}{z_1^2} = 33{\cdot}0, \qquad N' = \frac{z_1 + z_2}{d}, \qquad \frac{\Delta}{N'} = E.$$

Tabelle 14.

M	z_1	z_2	$z_1 + z_2$	d	N'	Δ	E
0·0498	0·0209	0·0145	0·0354	0·904	0·0392	0·181	4·62
0·0696	0·0230	0·0233	0·0463	0·906	0·0510	0·262	5·12
0·1570	0·0418	0·0576	0·0994	0·909	0·1094	0·565	5·15
0·2567	0·0551	0·1008	0·1559	0·915	0·1705	0·887	5·19

Die Zahlen von Nernst und Hohmann (Tabelle 8) ergeben:

Tabelle 15.

M	z_1	z_2	$z_1 + z_2$	d	N'	Δ	E
0·0898	0·0301	0·0299	0·0600	0·900	0·0667	0·35	5·2
0·1741	0·0443	0·0649	0·1092	0·908	0·1204	0·62	5·1
0·2522	0·0546	0·0937	0·1483	0·913	0·1627	0·88	5·4
0·3955	0·0702	0·1629	0·2331	0·920	0·2533	1·33	5·2

Die vorstehenden Werte der Depressionskonstanten E stimmen wohl hinreichend zu dem theoretischen, der 5·13 beträgt, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die ganze bisherige Berechnung mit ihren Annahmen den Tatsachen ziemlich gut gerecht wird. Man erkennt hieraus weiter, dass die Differenzen der in den Tabellen 8 und 9 angeführten Werte von K nicht über die Unsicherheit des Experiments hinausgehen.

Es kann hier gleich noch die Berechnung der von Nernst und Hohmann mit Amylen an Stelle des Benzols gemessenen Verteilungsgleichgewichte in Kürze mitgeteilt werden. Unter Annahme von $k = 0{\cdot}2500$ erhält man:

Tabelle 16.

C	Z	c_1	$\frac{c_1}{Z}$
1·580	0·2420	1·065	4·40
1·310	0·1840	0·850	4·61
1·058	0·1425	0·653	4·58
0·929	0·1070	0·557	5·20
0·567	0·0490	0·296	6·05
0·329	0·0206	0·135	6·54

Der von den genannten Experimentatoren gezogene Schluss nahezu normalen Verhaltens bestätigt sich an diesen Zahlen, wie das zu erwarten stand. Ein Versuch, den Gang von $\frac{c_1}{Z}$ mit der Verdünnung zu erklären, soll hier nicht gemacht werden.

Als weiteres Versuchsobjekt wurde die bereits erwähnte Trichlorbuttersäure benutzt. Die Leitfähigkeit führte hier mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit auf $k = 0{\cdot}18$. Gefrierdepressionen sind noch nicht gemessen worden, und darum wurden einige Bestimmungen ausgeführt, wie früher unter Berücksichtigung der wichtigsten Korrektionen. Die Bezeichnungen bedeuten: N die Anzahl Mole Säure pro kg H_2O, d_0 das spezifische Gewicht bei 0°, interpoliert aus Messungen, die zu einem andern Zwecke an Trichloressigsäure ausgeführt waren, unter der Annahme gleicher Werte für beide Säuren bei diesen Verdünnungen. Die andern Bezeichnungen sind schon gebraucht worden.

Tabelle 17.

N	d_0	C	Δ	γ	k
0·1155	1·013	0·1170	0·382	0·786	0·34
0·1492	1·017	0·1520	0·467	0·692	0·24
0·2250	1·020	0·2320	0·690	0·652	0·28

Der Mittelwert $k = 0{\cdot}29$ liegt höher als die aus der Leitfähigkeit berechnete Konstante 0·18, der Unterschied kann aber, wie allgemein bei starken Elektrolyten, nur bei hohen Konzentrationen in Betracht kommen, und mit Rücksicht auf die hier jedenfalls bedeutende Überlegenheit der Leitfähigkeitsmessung über die kryoskopische dürfte es wohl zulässig sein, für die folgende Rechnung $k = 0{\cdot}1800$ zu setzen. Es wird sich übrigens zeigen, dass die Verteilungsmessung eher auf einen noch kleinern Wert als auf einen grössern führt.

Die folgenden Zahlen für Verteilungsgleichgewichte gelten für 18° ± 0·05 (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 18.

Nr.	C	Z	Diff.	ϱ
1.	0·1468	0·1732	+ 0·2%	0·847
2.	0·07863	0·04211	— 0·5	1·865
3.	0·04469	0·01381	— 0·8	3·34
4.	0·03402	0·00836	+ 0·9	4·07
5.	0·02153	0·00358	— 0·7	6·01
6.	0·01710	0·002344	— 0·1	7·29

Mit diesen Zahlen wird in der folgenden Berechnung das von Nernst und Hohmann gefundene Resultat kombiniert werden, unter

der Voraussetzung, dass der Unterschied der Temperatur auf die Verteilungsverhältnisse keinen Einfluss habe. Diese in Tabelle 24 enthaltenen Zahlen gelten für 22°.

Tabelle 19.

Nr.	C	Z	ϱ
I.	0·2610	1·0130	0·257
II.	0·2320	0·6516	0·356
III.	0·1225	0·1225	1·00
IV.	0·0916	0·0645	1·42

Der Unterschied der Konstanten des Stoffs gegen die der Trichloressigsäure tritt sehr deutlich hervor und lässt sich klar aus der grossen Begünstigung erkennen, die Z gegenüber C durch Erhöhung der Gesamtkonzentration erfährt. Unter Annahme von $k = 0{\cdot}1800$ wird analog wie früher gefunden

Tabelle 20.

Nr.	I.	II.	1.	III.	IV.	2.	3.	4.	5.	6.
I.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	–
II.	— 0·150!	—	—	—	—	—	—	—	—	–
1.	— 4·17!	1·60	—	—	—	—	—	—	—	–
III.	+ 4·08	1·07	(0·67)	—	—	—	—	—	—	–
IV.	+ 0·94	0·70	0·55	(0·52)	—	—	—	—	—	–
2.	1·22	0·95	0·83	0·89	(5·5)	—	—	—	—	–
3.	0·77	0·72	0·68	0·68	0·73	(0·69)	—	—	—	–
4.	0·65	0·63	0·62	0·60	0·62	0·58	(0·54)	—	—	–
5.	0·62	0·63	0·62	0·53	0·62	0·60	0·60	(0·63)	—	–
6.	0·61	0·61	0·59	0·60	0·60	0·59	0·58	0·59	0·57	–

Unter Ausschluss der eingeklammerten Zahlen, sowie der Nummern I. und II., wird im Mittel:

$$\varkappa = 0{\cdot}62$$

mit grössern Schwankungen als bei der Trichloressigsäure. Aus diesem Werte berechnet man weiter:

Tabelle 21.

Nr.	z	z_1	z_2	K
I.	1·0130	0·187	0·413	11·8
II.	0·6516	0·160	0·246	9·6
1.	0·1732	0·0789	0·0422	6·8
III.	0·1225	0·0630	0·0298	7·5
IV.	0·0645	0·0317	0·0128	8·5
2.	0·04211	0·0317	0·0054	5·4
3.	0·01381	0·0124	0·00070	4·6
4.	0·00836	0·00742	0·00047	8·5
5.	0·00358	0·00349	0·000045	3·7
6.	0·00234	0·00218	0·00008	1·7

K zeigt, wie erwartet werden musste, für I. und II. einen Gang, von 1 bis 4 schwanken die Zahlen stark, aber regellos und ergeben im Mittel: $K = 6{\cdot}9$.

Dieser, wie man sieht, wenig genaue Wert ergibt in Kombination mit Gefrierdepressionen der Benzollösung, die ganz wie früher angegeben ermittelt wurden (vgl. Tabelle 8 und 9):

Tabelle 22.

N	d	M	z_1	z_2	$z_1 + z_2$	N'	Δ	E	K'
0·410	0·924	0·3782	0·1330	0·1226	0·2556	0·2762	1·249	4·52	38
0·272	0·914	0·2482	0·1027	0·0727	0·1754	0·1920	0·864	4·50	27
0·115	0·903	0·1039	0·0578	0·0230	0·0808	0·0895	0·420	4·69	15

Die hier berechnete Molardepression E weicht also vom theoretischen Werte $E = 5{\cdot}13$ merklich ab, obwohl sie sich diesem mit wachsender Verdünnung zu nähern scheint, was, wie die unter K' angegebenen, wie bei Tabelle 8 angegeben berechneten Werte zeigen, ziemlich rasch mit wachsender Verdünnung geschehen dürfte.

Die im Vergleich zur Trichloressigsäure in Wasser sicherlich schwächer elektrolytisch dissoziierte $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure scheint also wesentlich mehr als diese zu anomalem Verhalten zu neigen; auffallenderweise aber tritt diese Anomalie nicht so sehr im Verhalten der wässerigen Lösung zutage, — an welcher sie sich vielmehr weniger erkennen lässt als an der der Trichloressigsäure —, als in dem der Benzollösung, wiederum ein Zeichen für den Einfluss der Natur des Stoffs auf sein Verhalten zu den Lösungsgesetzen[1]).

Wir fügen noch die Berechnung der Versuche von Nernst und Hohmann an, welche sich auf das System Wasser—Amylen—Trichlorbuttersäure beziehen.

Tabelle 23.

C	Z	c_1	$\frac{c_1}{z}$
0·2610	0·2580	0·1160	0·449
0·2320	0·2064	0·0993	0·480
0·1225	0·0877	0·0390	0·445
0·0916	0·0484	0·0241	0·498

Das Teilungsverhältnis ist so gut wie konstant, wenigstens zeigt sich kein regelmässiger Gang.

[1]) Es würde an dieser Stelle, soweit die Gefrierdepression in Betracht kommt, auf die Bemerkung von Dieterici (Wied. Ann. **52**, 269 Anmerkg. [1]). 1894) Rücksicht zu nehmen sein, wenn nicht Trichloressigsäure den normalen Wert für E ergäbe.

Versuche an Dichloressigsäure wurden nur in geringem Umfange angestellt und gestatten wegen der grossen Verdünnung der Benzollösung nur eine sehr wenig sichere Berechnung von K. Für hohe Verdünnungen ergab die Leitfähigkeit die Konstante $k = 0{\cdot}0515$ (vgl. Tabelle 3). Wildermann[1]) fand aus Gefrierdepressionen k zwischen 0·4 und 0·5, so dass beide Methoden gut übereinstimmen. Die Verteilung zwischen Wasser und Benzol bei 18° ± 0·05 zeigte folgendes Bild.

Tabelle 24.

Nr.	C	Z	Diff.	ϱ
1.	0·3152	0·01274	− 0·6%	24·7
2.	0·1080	0·00268	+ 0·4	40·3
3.	0·0834	0·00196	+ 0·3	42·5
4.	0·0570	0·001143	− 0·2	49·8
5.	0·0338	0·000515	− 0·6	65·7

Daraus lässt sich unter der Annahme, dass $k = 0{\cdot}0515$, berechnen:

Tabelle 25.

$$K = \frac{c_1}{z_1}.$$

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.
1.	—	—	—	—	—
2.	21·2	—	—	—	—
3.	20·1	18·4	—	—	—
4.	20·2	19·7	20·2	—	—
5.	20·9	20·8	21·2	21·4	—
Mittel	20·6	19·6	20·7	21·4	—

also im Mittel mit ziemlich guter Übereinstimmung:

$$\varkappa = 20{\cdot}6.$$

Die Berechnung von K ist wegen des fast vollkommenen Zerfalls des Komplexes in der Benzollösung nicht ausführbar, Nr. 1. ergibt ca. $K = 4{\cdot}8$.

Völlig davon abweichend zeigt sich das Ergebnis von Messungen der Gefrierdepression des Benzols durch Dichloressigsäure. Es wurde gefunden:

Tabelle 26.

N	$d_{5°}$	M	Δ'	Δ'	z_1	z_2	K
0·402	0·922	0·371	1·157	2·063	0·0451	0·163	80
0·177	0·910	0·161	0·562	0·909	0·0381	0·0615	42
0·0488	0·904	0·0440	0·169	0·251	0·0153	0·0144	62

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 244 (1896) und **46**, 43 (1903).

Δ' ist berechnet als $\Delta' = N.5{\cdot}13$. Die Komplexkonstante K ist also weit grösser als die oben berechnete. Es bleibe dahingestellt, wie dieses Verhalten zu erklären ist, vielleicht tritt hier (wie bei der Trichlorbuttersäure) für hohe Konzentrationen in Benzollösungen eine Komplikation ein, freilich ist schwer zu erkennen, worin diese bestehen soll.

Alle bisher mitgeteilten Berechnungen leiden unter der Notwendigkeit der Berücksichtigung eines zweiten Gleichgewichtszustandes neben dem der Ionen. Die Zahl der Stoffe, welche sich analog der Pikrinsäure verhalten, d. h. als starke Elektrolyte fungieren und sich trotzdem in Benzol oder einem andern brauchbaren Medium mit normalem Molargewichte lösen, ist äusserst gering, andernfalls müsste die Benutzung des Verteilungssatzes als die zur Zeit beste Methode zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gelten[1]).

Es finden sich jedoch in der Literatur Angaben, welche gestatten, für eine Säure von mittlerer Stärke dieselbe Rechnung durchzuführen, welche an den Pikrinsäureversuchen die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bewies. Der in Rede stehende Stoff ist die schweflige Säure.

Wässerige Lösung von SO_2 enthält mindestens folgende Stoffarten: SO_2, H_2O, H_2SO_3, SO_3'', HSO_3', H', für deren relative Konzentrationen drei Gleichgewichtskonstanten massgebend sind:

$$C_{SO_2} \cdot C_{H_2O} = \varphi \cdot C_{H_2SO_3}, \tag{8}$$

$$C_{HSO_3'} \cdot C_{H'} = k \cdot C_{H_2SO_3}, \tag{9}$$

$$C_{SO_3''} \cdot C_{H'}^2 = \varrho \cdot C_{H_2SO_3}. \tag{10}$$

Befindet sich die Lösung im Verteilungsgleichgewichte gegenüber einer zweiten Phase, und ist sie so verdünnt, dass C_{H_2O} als konstant angenommen werden darf, so folgt nach bekannten Überlegungen, dass die Konzentration der Ionen H' und HSO_3' ihrem absoluten Werte nach ohne Kenntnis von φ aus den Verteilungsgleichgewichten berechnet werden kann, sofern hinreichend nahe $C_{SO_3''} = 0$ ist, und man den Zustand in der zweiten Phase kennt. Nennen wir die beiden Gesamtkonzentrationen wie früher C und Z, so wird, unter Voraussetzung normalen Verhaltens in der zweiten Phase, aus zwei Konzentrationspaaren, wenn:

$$\frac{C_{SO_2}}{C'_{SO_2}} = \frac{Z}{Z'} = a, \tag{11}$$

[1]) Untersuchung höherer Konzentrationen als 0·05 gestattet Pikrinsäure nicht, vielleicht aber erweisen sich verwandte Stoffe als brauchbar. Vorläufige Versuche mit Nitroform mussten abgebrochen werden, nachdem der gesamte Vorrat durch eine Explosion verloren gegangen war.

gefunden: $$C_{H^\cdot} = C'_{HSO_3'} = \frac{aC' - C}{\sqrt{a} - 1}, \tag{12}$$

entsprechend für $C'_{H^\cdot}$, und weiter folgt aus:

$$\psi = \varphi \cdot \frac{1}{C_{H_2O}} = \text{konst.} \tag{13}$$

$$k = \frac{C^2_{H^\cdot}}{C_{H_2SO_3}} = \frac{(aC' - C)^2}{C - C'\sqrt{a}} \cdot \frac{1}{a - \sqrt{a}} \cdot (\psi + 1), \tag{14}$$

mithin erhält man so einen Minimalwert der Dissoziationskonstanten k, welcher für $\varphi = 0$ in den wahren übergeht.

Nun ist die Absorption von SO_2 in H_2O bei variablem Drucke ausführlich von Sims[1]) gemessen worden, aber die Grösse der Löslichkeit ist einer Anwendung der hier gemachten Voraussetzungen nicht günstig. Berechnet man die Zahlen in der besprochenen Weise, so ergibt sich eine leidliche Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das aus Verteilungsversuchen von SO_2 zwischen Wasser und Chloroform nach Mc Crae und Wilson[2]) gewonnen wird.

Diese Autoren massen bei 20° folgende Konzentrationen, welche in Äquivalenten ($^1/_2 SO_2$) pro Liter ausgedrückt und wie früher bezeichnet sind.

Tabelle 27.

Nr.	C	Z	ϱ
1.	1·038	1·163	0·892
2.	0·997	1·056	0·945
3.	0·2057	0·1930	1·065
4.	0·1660	0·1500	1·105
5.	0·1319	0·1132	1·163
6.	0·1159	0·0956	1·212
7.	0·0952	0·0746	1·276
8.	0·0729	0·0532	1·370
9.	0·0545	0·0350	1·557

Nehmen wir SO_2 als normal in Chloroform an und vernachlässigen die zweite Dissoziationsstufe, so ergeben die obenstehenden Formeln für die Konzentrationen c_2 des $H^\cdot$, resp. HSO_3' in Äquivalenten die folgenden Zahlen (Tabelle 28).

Unter Nr. 1. und 2. erkennt man einen starken Gang, diese beiden Konzentrationen sollen darum bei der Berechnung von k nicht berück-

[1]) Lieb. Ann. **118**, 333 (1861).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 11 (1903).

Tabelle 28.

$$c_2 = \frac{aC' - C}{\sqrt{a} - 1}.$$

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1.	—	(1·17)	0·0563	0·0507	0·0448	0·0430	0·0381	0·0326	0·0282
2.	(1·22)	—	(0·0407)	0·0389	0·0372	0·0365	0·0337	0·0294	0·0266
3.	0·1385	(0·0950)	—	(0·0533)	0·0467	0·0473	0·0412	0·0341	0·0300
4.	0·1410	0·1032	(0·0603)	—	(0·0498)	0·0499	0·0423	0·0347	0·0308
5.	0·1433	0·1137	0·0610	(0·0573)	—	(0·0536)	0·0438	0·0345	0·0311
6.	0·1500	0·1210	0·0673	0·0625	(0·0585)	—	(0·0411)	0·0331	0·0308
7.	0·1510	0·1265	0·0663	0·0600	0·0539	(0·0465)	—	(0·0327)	0·0313
8.	0·1515	0·1302	0·0648	0·0583	0·0504	0·0444	(0·0387)	—	(0·0351)
9.	0·1624	0·1462	0·0705	0·0637	0·0558	0·0508	0·0457	(0·0433)	—

sichtigt werden. Aus den sieben andern Zahlen ergeben sich unter Weglassung der eingeklammerten Werte folgende scheinbare Dissoziationskonstante k (siehe oben), welche zugleich auf die Konzentration nach Molen pro Liter umgerechnet sind, während Tabelle 27 und 28 auf Äquivalente bezogen sind.

Tabelle 29.

Nr.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3.	—	—	0·013	0·014	0·016	0·015	0·018
4.	—	—	—	0·019	0·017	0·016	0·020
5.	0·013	—	—	—	0·019	0·016	0·021
6.	0·017	0·019	—	—	—	0·013	0·020
7.	0·016	0·017	0·019	—	—	—	0·021
8.	0·015	0·016	0·016	0·017	—	—	—
9.	0·018	0·020	0·020	0·020	0·021	—	—

Der Mittelwert $k = 0{\cdot}017$ (mit einer maximalen Abweichung von 25 % für den Einzelwert) bedeutet also die Grösse:

$$k = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HSO_3^-}}{C_{H_2SO_3} + C_{SO_2}}$$

und geht, falls die Hydratation als vollkommen angesehen wird, in die wahre Dissoziationskonstante über. Ein schwacher Gang scheint vorhanden und rührt wohl entweder von der Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe oder von nicht völligem Zutreffen der theoretischen Annahmen her.

Der Teilungskoeffizient $\varkappa = \frac{c_1}{Z}$ ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen, c_1 bedeutet, wie schon erwähnt, die Summe $C_{H_2SO_3} + C_{SO_2}$.

Tabelle 30.

Nr.	c_2	c_1	$\varkappa$
3.	0·0660	0·1397	0·724
4.	0·0611	0·1049	0·699
5.	0·0517	0·0802	0·706
6.	0·0481	0·0675	0·705
7.	0·0433	0·0519	0·695
8.	0·0341	0·0388	0·729
9.	0·0310	0·0235	0·672

Im Mittel ist daher: $\varkappa = 0{\cdot}70$.

Die Gefrierdepression der wässerigen Lösung von SO_2 haben Walden und Centnerszwer[1]) gemessen. Drei ihrer Zahlen ergeben für C Mole SO_2 pro Liter und die Depressionskonstante $E = 1{\cdot}850$ Tabelle 31.

Die für die Anwendung der auf Mole pro kg H_2O bezogenen Konstanten E nötige Reduktion der Konzentration geschah mit Hilfe vorhandener Angaben über das spezifische Gewicht[2]).

Δ ist gefunden, Δ' berechnet.

Tabelle 31.

C	Δ	Δ'	γ	k
0·100	0·245	0·186	0·32	0·015
0·200	0·464	0·374	0·24	0·015
0·400	0·888	0·756	0·175	0·015

Wir dürfen also für den Fall der schwefligen Säure Übereinstimmung der Ergebnisse beider angewendeten Methoden konstatieren. Die Frage, wie dazu die Leitfähigkeit steht, ist vorläufig nicht mit Sicherheit zu beantworten, weil die vorhandenen Messungen an so verdünnten Lösungen ausgeführt worden sind, dass die zweite Dissoziationsstufe wahrscheinlich stark zur Geltung kommt. Wir beschränken uns daher hier auf eine kurze Berechnung. Setzt man $k = 0{\cdot}016$, so wird für $v = 32$ Liter pro Mol $\gamma = 0{\cdot}50$ und damit nach Ostwalds[3]) Leitfähigkeitsmessung bei 25°:

$$\lambda_\infty = \frac{\lambda}{\gamma} = \frac{189}{0{\cdot}50} = 378,$$

mithin ergibt sich die Beweglichkeit des Anions HSO_3', wenn die des Wasserstoffs $u_H = 338$ gesetzt wird, zu $v = 378 - 338 = 40$. Diese Zahl ist natürlich unsicher.

---

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 459 (1903). [2]) Sims, loc. cit.

[3]) Umgerechnet auf reziproke Ohm von Kohlrausch und Holborn; vergl. auch Barth, Diese Zeitschr. **9**, 176 (1892).

Wir gehen nunmehr zu Versuchen über, welche Gemische von zwei Säuren betreffen, und betrachten zunächst einige Messungen der Verteilungsbeeinflussung von Pikrinsäure durch Jodsäure und durch Chlorwasserstoff. Auch diese Zahlen gelten für $18^0 \pm 0{\cdot}05$.

Die früher gebrauchten Bezeichnungen sollen auch hier beibehalten werden, es beziehen sich die Buchstaben C (resp. Z), γ_1 und k_1 stets auf den an erster Stelle genannten Stoff, für den zweiten treten an deren Stelle ζ, γ_2, k_2 (ein Z kommt für den Zusatz nicht vor). Bei den Verteilungsversuchen ist die schon früher definierte Rubrik „Diff." beigefügt, sie bezieht sich auf die Pikrinsäurekonzentration allein, der Titer des Zusatzes wurde von der alkalimetrisch bestimmten Gesamtazidität der wässerigen Lösung abgezogen. Auch hier, wie immer, stellen sich C und Z als Mittelwerte mehrerer Einzelbestimmungen dar.

Tabelle 32.

Pikrinsäureverteilung zwischen Wasser und Benzol.
Zusatz Jodsäure.

ζ	C	Z	Diff.	γ_1	$\frac{(1-\gamma_1)C}{Z}$	γ_1 ber.
0·05684	0·01949	0·2241	+ 0·3%	0·738	0·0228	0·677
0·04189	0·02296	0·2084	— 0·4	0·765	0·0268	0·745
0·02842	0·01782	0·1321	0	0·810	0·0275	0·792
0·01892	0·01493	0·0809	— 0·2	0·849	0·0279	0·848

Zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes wurden beide Dissoziationskonstanten als bekannt angenommen, und zwar[1]) $k_1 = 0{\cdot}164$, $k_2 = 0{\cdot}188$. Da die Gleichungen für γ_1 und γ_2 vom dritten Grade sind, so wurde eine Näherungsrechnung durchgeführt. Tabelle 37 zeigt nun, dass der so berechnete Teilungskoeffizient $(1-\gamma_1)\frac{C}{Z}$, früher durch $\varkappa$ bezeichnet, mit der Verdünnung variiert, und zwar, wie zu erwarten, mit steigender Konzentration abnimmt, es tritt eine Löslichkeitsdepression ein, welche die durch isohydrische Beeinflussung bewirkte überschreitet. Wenn aber der Zusatz ca. 0·02 Mole pro Liter beträgt, ergibt sich bereits der früher bestimmte Wert ($\varkappa = 0{\cdot}0281$), die Aussalzung durch Jodsäure, in der wir doch schon eine recht starke Säure zu sehen haben, ist also in $^1/_{50}$-molarer Lösung bereits praktisch gleich Null.

Zur bessern Orientierung sind der Tabelle unter $\gamma_{1\,\text{ber.}}$ die aus:

$$\gamma_{1\,\text{ber.}} = 1 - \frac{Z}{C}\,0{\cdot}0281$$

berechneten Dissoziationsgrade beigefügt, welche bei völliger Vernachlässigung aller Anomalien gefunden werden.

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 827 (1903).

Salzsäure ergab die Tabelle 34 unter der Annahme einer Dissoziationskonstanten $k_2 = 0{\cdot}800$. Diese Zahl erscheint zwar einigermassen willkürlich und soll durchaus nicht als die wirkliche Massenwirkungskonstante angesehen werden, sie gestattet aber, wie Tabelle 33 zeigt, eine Darstellung der Leitfähigkeitsdaten, welche für das in Tabelle 34 vorkommende Konzentrationsgebiet gefunden worden sind. $\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ist hier direkt mit $\lambda_\infty = 65 + 312 = 377$ berechnet, γ' aus $k_2 = 0{\cdot}800$.

Tabelle 33.

Leitfähigkeit von *HCl* bei 18°.

C	λ[1])	γ	γ'
0·05	360	0·955	0·94
0·03	364	0·965	0·97
0·02	367	0·973	0·98
0·01	370	0·981	0·99

Tabelle 34.

Pikrinsäureverteilung zwischen Wasser und Benzol.
Zusatz Salzsäure.

ζ	C	Z	Diff.	γ_1	$(1-\gamma_1)\frac{C}{Z}$	γ_1 ber.
0·03872	0·01639	0·1503	− 0·1%	0·775	0·0245	0·742
0·01977	0·02249	0·1585	− 0·9	0·820	0·0256	0·802
0·01328	0·01881	0·1035	+ 0·3	0·857	0·0260	0·845
0·01000	0·01714	0·0804	0	0·876	0·0264	0·868

Die Aussalzung durch *HCl* scheint hiernach grösser zu sein als die durch HJO_3 bewirkte[2]).

Wenn man prüfen will, ob zwei gleichionige Elektrolyte, die für sich allein das Verdünnungsgesetz erfüllen, in gemeinschaftlicher Lösung ihr Gleichgewicht nach demselben Grundsatze regeln, so wird man am besten die Konzentration so wählen, dass der Wert der zu messenden Eigenschaft sich auf beide Komponenten des Gemisches möglichst gleich verteilt, weil andernfalls eine etwa vorhandene Abweichung weniger klar zutage treten kann. Mischt man einen Elektrolyten, der für sich allein dem Verdünnungsgesetz gehorcht, mit einem andern, der dies nicht tut, so wird das Gemisch ebenfalls nicht dem Gesetze entsprechend sich verhalten, und man kann vergleichen, ob die Abweichungen

[1]) Nach Kohlrausch und Holborn.

[2]) Da die systematische Durchführung von Versuchen dieser Art geplant ist, so mag eine Diskussion anderer Zahlen, welche in der Literatur bereits vorhanden sind, auf später verschoben werden. Man vergl. Geffcken, Diese Zeitschr. 49, 257 (1904).

vom normalen Verhalten grösser sind als für die Einzellösung. Dieser Gedanke gestattet die Anwendung auf sehr verschiedene Stoffe, wenn man Leitfähigkeiten misst[1]).

Die spezifische Leitfähigkeit eines Gemisches stellt sich unter Beibehaltung früher gebrauchter Zeichen dar als:

$$l = \gamma_1 C . \lambda_\infty + \gamma_2 . \zeta . \mu_\infty , \qquad (15)$$

wo λ_∞ und μ_∞ die beiden Grenzwerte der Molarleitfähigkeiten bedeuten. Sind die Dissoziationskonstanten bekannt, so kann l berechnet werden. Für einen starken Elektrolyten wählt man einen seine Leitfähigkeit einigermassen darstellenden Wert dieser Konstanten und vergleicht, ob die am Gemische gefundenen Abweichungen von der Rechnung diejenigen merklich übersteigen, welche für die Einzellösungen beobachtet wurden[2]).

Unter diesem Gesichtspunkte sind die folgenden Tabellen zu betrachten, welche bei 18° gemessene Leitfähigkeiten darstellen. Die benutzten Konstanten sind überall angegeben, die Dissoziationsgrade durch Näherungsrechnung ermittelt, im übrigen vergleiche man hierzu die zu den Tabellen 32—34 gegebenen Erläuterungen.

l' ist gefunden, l berechnet nach Formel (15).

Wenn man alle einer wie hier ausgeführten Messung einer Leitfähigkeitsserie anhaftenden Unsicherheiten erwägt, so wird man den möglichen Fehler der Bestimmung auf etwa 0·5 % schätzen dürfen. In den nachstehenden Tabellen finden sich aber Differenzen zwischen l und l', die weit über diesen Betrag hinausgehen.

Tabelle 35.

Monobromessigsäure + Salzsäure.

$k_1 = 0{\cdot}00146$ $\quad \lambda_\infty = 347$ $\quad k_2 = 0{\cdot}800$ $\quad \mu_\infty = 377$

C	ζ	γ_1	γ_2	l	l'	$\frac{l-l'}{l'}$
0·0788	0·02960	0·044	0·959	11·90	11·87	+ 0·3 %
0·0887	0·02218	0·051	0·966	9·71	9·68	+ 0·3
0·04434	0·01109	0·090	0·981	5·492	5·486	+ 0·1
0·02217	0·00554	0·144	0·988	3·171	3·200	— 0·9
0·01109	0·00277	0·219	0·992	1·880	1·889	— 0·5
0·00554	0·001385	0·317	0·995	1·130	1·133	— 0·3
0·00277	0·000693	0·434	0·997	0·678	0·681	— 0·4

[1]) Vergl. hierzu die Arbeiten von Sackur, Diese Zeitschr. **38**, 129 (1901). — Wolf, Diese Zeitschr. **40**, 223 (1902). — Rudorf, Diese Zeitschr. **43**, 257 (1903), bei diesen Autoren ausführliche Literaturangaben.

[2]) Ich lasse absichtlich die Frage nach der Erklärung solcher Abweichungen, mit der sich z. B. Rudorf (loc. cit.) beschäftigt hat, hier unberührt.

C	ζ	γ_1	γ_2	l	l'	$\frac{l-l'}{l'}$	δ

Tabelle 36.

Dichloressigsäure + Trichloressigsäure.

$k_1 = 0.0515$		$\lambda_\infty = 346$		$k_2 = 0.400$		$\mu_\infty = 342$	
0.0670	0.0666	0.394	0.831	28.06	30.39	— 7.7%	— 10.5%*
0.0335	0.0333	0.535	0.901	16.47	17.20	— 4.3	— 4.8
0.01674	0.01664	0.664	0.938	9.20	9.42	— 2.3	— 1.2
0.00837	0.00832	0.793	0.954	5.017	5.091	— 1.5	< 1
0.00419	0.00416	0.874	0.984	2.670	2.692	— 0.8	< 1

Tabelle 37.

Dichloressigsäure + Trichlorbuttersäure.

$k_1 = 0.0515$		$\lambda_\infty = 346$		$k_2 = 0.180$		$\mu_\infty = 337.$	
0.06685	0.05540	0.427	0.721	23.33	25.14	— 7.2%	— 8.6%*
0.03343	0.02770	0.575	0.825	14.36	14.67	— 2.1	— 3.6*
0.01671	0.01385	0.684	0.888	8.13	8.29	— 1.9	— 1.2
0.00836	0.00698	0.795	0.931	4.49	4.53	— 0.9	< 1
0.00418	0.00349	0.880	0.963	2.41	2.42	— 0.4	< 1

Tabelle 38.

Dichloressigsäure + Salzsäure.

$k_1 = 0.0515$		$\lambda_\infty = 346$		$k_2 = 0.800$		$\mu_\infty = 377$	
0.0893	0.0296	0.433	0.923	23.68	25.74	— 8.0%	— 7.7%
0.1004	0.02218	0.437	0.925	22.94	25.22	— 9.0	— 8.0
0.0502	0.01109	0.564	0.952	13.77	14.72	— 6.4	— 5.8
0.0251	0.00545	0.690	0.973	8.00	8.30	— 3.6	— 2.5
0.01255	0.002772	0.790	0.985	4.460	4.559	— 2.1	< 1
0.00628	0.001386	0.868	0.991	2.405	2.441	— 1.5	< 1
0.00314	0.000693	0.920	0.995	1.260	1.284	— 1.9	< 1

Tabelle 39.

Pikrinsäure + Salzsäure.

$k_1 = 0.164$		$\lambda_\infty = 342$		$k_2 = 0.800$		$\mu_\infty = 377$	
0.01740	0.03198	0.789	0.949	16.13	16.50%	— 2.2%	
0.00870	0.01599	0.883	0.975	8.50	8.52	— 0.2	
0.00435	0.00799	0.932	0.985	4.355	4.366	— 0.2	
0.002175	0.003997	0.965	0.990	2.209	2.215	— 0.3	
0.001088	0.001999	0.982	0.996	1.118	1.130	— 1.0	
0.000544	0.000999	0.991	0.998	0.561	0.573	— 2.1	

Tabelle 40.

Trichloressigsäure + Salzsäure.

$k_1 = 0{\cdot}400$ $\lambda_\infty = 342$ $k_2 = 0{\cdot}800$ $\mu_\infty = 3[illegible]$

C	ζ	γ_1	γ_2	l	l'	$\frac{l-l'}{l'}$	[illegible]
0·0887	0·0296	0·804	0·890	34·33	36·80	— 6·7%	[illegible]%*
0·0998	0·02218	0·801	0·890	34·77	37·43	— 7·1	[illegible]*
0·0499	0·01109	0·880	0·936	18·94	19·54	— 2·5	[illegible]
0·02496	0·00554	0·934	0·965	10·00	10·08	— 0·8	[illegible]
0·01248	0·002772	0·965	0·981	5·139	5·171	— 0·6	[illegible]
0·00624	0·001388	0·981	0·990	2·611	2·646	— 1·3	[illegible]

Hierzu beachte man folgendes.

Es sind in den Tabellen 3—5 unter α Dissoziationsgrade angegeben, wie sie sich aus den hier benutzten Dissoziationskonstanten berechnen lassen. Ihre prozentischen Differenzen gegen die direkt gefundenen sind gleich denjenigen, welche sich zwischen den gefundenen Leitfähigkeiten und den aus α und λ_∞ berechneten ergeben würden. Aus der Addition dieser prozentischen Abweichungen erhält man für die Gemische je zweier Stoffe die Grösse δ, welche also diejenige Differenz zwischen l und l' darstellt, welche auf Grund der hier befolgten Berechnungsweise von vornherein zu erwarten ist. Vergleicht man nun[1]) in den Tabellen 36, 37, 38 und 40 δ mit $\frac{l-l'}{l'}$, so zeigt sich nur in einigen Fällen sehr konzentrierter Gemische eine Differenz zwischen beiden Grössen, welche 1% erheblich überschreitet, und für diese Fälle wird zuzugeben sein, dass Rechnung und Versuch nicht übereinstimmen, mithin eine Verstärkung des anomalen Verhaltens im Gemisch eintritt. Die kleinern Differenzen aber dürfen als reell wohl kaum angesehen werden, nicht sowohl wegen der oben besprochenen Schwankungsbreite der Messung, als deswegen, weil konstante Ursachen, welche stets in demselben Sinne wirken, durchaus nicht ausgeschlossen sind, und es sei in dieser Beziehung wieder ganz besonders auf die Unsicherheit des Leitfähigkeitsgrenzwertes hingewiesen.

Eine gegenseitige Beeinflussung der miteinander gemischten Säuren scheint danach aus diesen Versuchen nicht abgeleitet werden zu können (mit Ausnahme der oben erwähnten Fälle, die in den Tabellen durch einen Stern bezeichnet sind), mindestens überschreiten die beobachteten

[1]) Es handelt sich, wie man sieht, um eine vereinfachte Form der Berechnung mit Hilfe empirisch gewonnener Dissoziationskonstanten.

Differenzen keinesfalls die Beträge, welche für die Einzellösungen gefunden wurden[1]).

Wie nun schon angeführt wurde, sollten Anomalien der Elektrolyte, sofern sie durch Nichtzutreffen der für ideale Verdünnung geltenden Gesetze der Lösungen, resp. deren theoretischer Prämissen begründet sind, bei Gemischen verstärkt auftreten, es müsste denn eine merkwürdige Beziehung bestehen, die immer die gegenseitige Beeinflussung kompensiert.

Da nun die Gemische, welche hier behandelt wurden, im allgemeinen keine erheblich grössern Anomalien zeigen als die Einzelstoffe, so wird die Erklärung der theoretischen Ursache dafür, dass bei einzelnen Stoffen, z. B. Dichloressigsäure, die Dissoziationsberechnung keine Konstante für hohe Konzentrationen ergibt, erheblich erschwert, und es wird nicht viel nützen, wenn man alle Schuld auf das Leitfähigkeitstheorem $\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ schiebt, welches hier vorausgesetzt wurde. Denn es liegt doch wohl kein Grund zu der Annahme vor, dass die (hier konstant gesetzte) Ionenreibung oder irgend ein anderer nicht in Betracht gezogener Umstand diesen Satz nur für die Lösung eines einzigen Stoffs modifiziere, anstatt ihren Einfluss auch von Stoff zu Stoff geltend zu machen, wenn man Gemische untersucht.

Demgegenüber bleibt allerdings die Frage offen, ob man wirklich die bei Einzelstoffen zum Teil beobachtete Nichterfüllung des Verdünnungsgesetzes lediglich aus dem Vorhandensein noch nicht bekannter Störungen experimentellen Charakters erklären will. Wenn derartiges auch nicht völlig ausgeschlossen zu sein scheint, so darf die Frage doch zurzeit keinesfalls mit Ja beantwortet werden[2]).

Wenn man auf den Gedanken zurückgreift, dass ein Elektrolyt zwar seinen eigenen Dissoziationszustand in gewissen Konzentrationen anders als dem Ostwaldschen Gesetze gemäss einstelle, dagegen auf einen zweiten Elektrolyten keinen abnormen Einfluss äussere und auch von ihm keinen erfahre, so muss man wohl die gelegentlich ausgesprochene Vermutung zu Hilfe nehmen, dass selbst in wässeriger Lösung Selbstassoziation, wenn auch in geringem Betrage, eintreten könne[3]). Diese an sich gewiss zulässige Vermutung will aber nicht recht zu dem

---

[1]) Vergl. hierzu die neuen Gefriermessungen von Gemischen nach Wildermann, Diese Zeitschr. **46**, 43 (1903).

[2]) Gegen diese Auffassung sprechen auch die bei den Verteilungsbeeinflussungen gefundenen zweifellos reellen Aussalzungseffekte.

[3]) Vergl. hierzu Noyes und Sammet, Diese Zeitschr. **43**, 536 (1903).

Umstande passen, dass die Dissoziationskonstanten mit wachsender Konzentration zu hoch gefunden werden, denn man wird im allgemeinen anzunehmen haben, dass die Ionenbeweglichkeiten mit steigendem Molargewichte abnehmen, und man müsste wohl noch die Hilfsannahme machen, dass die elektrolytische Dissoziationskonstante des Komplexes die der einfachen Säure bedeutend übersteige, so dass dem Minus an Beweglichkeit ein Plus der Konzentration gegenüberstände.

Indem ich auf eine Diskussion der Beziehungen der vorstehend mitgeteilten Versuche zu der Frage der Abnormität starker Elektrolyte hier verzichte, um an anderer Stelle darauf einzugehen, fasse ich die gewonnenen Resultate nunmehr kurz in folgende Sätze zusammen:

1. Die Berechnung elektrolytischer Leitfähigkeiten starker Säuren ergab teils gute Erfüllung des Ostwaldschen Gesetzes, teils nicht.

2. Mit Hilfe von Verteilungs-, resp. Leitfähigkeits- und Gefriermessungen berechneten sich die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation k, der Verteilung gegen Benzol (resp. gegen $CHCl_3$ bei H_2SO_3) $\varkappa$ und der Assoziation in Benzol K zu:

	k	$\varkappa$	K
Trichloressigsäure	0·2—0·4	17·8	33
Dichloressigsäure	0·0515	20·6	5?
$\alpha\alpha\beta$-Trichlorbuttersäure	0·180	0·62	6·9
Schweflige Säure (1. Stufe)	0·016	0·70	—

3. Aus Leitfähigkeits- und einigen Verteilungsbestimmungen an Gemischen zweier Säuren konnten für hohe Konzentrationen Abweichungen vom Verdünnungsgesetze abgeleitet werden, unterhalb ca. 0·02 Normalität jedes der beiden Stoffe jedoch nur in einem Falle mit Sicherheit.

Leipzig, Juni 1904.

Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen.

Von

Albert E. Dunstan.

(Mit 2 Figuren im Text).

1. Geschichtlicher Teil.

Über diesen Gegenstand hat zuerst Poiseuille Untersuchungen angestellt; er fand für Gemenge von Äthylalkohol und Wasser ein Maximum der innern Reibung bei einem Mengenverhältnis von $3\,H_2O$, 1 Äthylalkohol.

Graham[1]) bestätigte dieses Resultat und machte weitere Versuche an vielen wässerigen Lösungen, z. B. von Essigsäure, Salpetersäure, Methylalkohol usw. In den meisten Fällen fand er, dass die Maxima einfach proportional dem Molekulargewicht waren.

Wijkander[2]) zeigte, dass die Lage des Maximums für Essigsäure und Wasser von der Temperatur abhängig war, und Traube[3]) bemerkte dasselbe für Alkohol und Wasser. Wijkander untersuchte auch andere monomolekulare Flüssigkeiten, z. B. Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl.

Linebarger[4]), der in der gleichen Richtung arbeitete, fand, dass, obgleich viele Paare dieser monomolekularen Flüssigkeiten sehr nahe normale Verhältnisse zeigen, dennoch in jedem Falle eine mehr oder weniger grosse Abweichung stattfand, und dass die beobachteten Resultate nicht mit den nach der Mischungsformel berechneten übereinstimmten.

Thorpe und Rodger[5]) erhielten ähnliche Beziehungen für Gemenge von Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Jodmethyl.

Varenne und Godefroy[6]) stellten eine ausführliche Untersuchung an Alkohol — Wassergemengen an und zeigten, dass Anomalien bei Mengenverhältnissen von $3\,H_2O$, 1 Äthylalkohol; $2\,H_2O$, 1 Äthylalkohol; $6\,H_2O$, 1 Äthylalkohol; $3\,H_2O$, 2 Äthylalkohol und $22\,H_2O$, 1 Äthylalkohol existieren.

---

[1]) Phil. Trans. 1861, 373. [2]) Beiblätter 1879, 3.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 871. [4]) Amer. Journ. Science 1896, 331.
[5]) Journ. Chem. Soc. London 1897, 360.
[6]) Compt. rend. 1903, 993.

2. Experimenteller Teil.

Der Apparat war der von Ostwald empfohlenen Form nachgebildet (siehe Phys.-chem. Messmethoden, S. 260). Die Kapillarröhre war von 0·05 cm Durchmesser und 12 cm Länge. Das obere Kölbchen enthielt 5 ccm und das untere 6 ccm. Die Flüssigkeit floss zwischen zwei auf der Röhre befindlichen Marken ab. Die Zeiten wurden mit einer Uhr, welche $^1/_5$-Sekunden anzeigte, beobachtet. Diese, wie alle andern Messungen beziehen sich auf 25°. Die Dichtigkeiten wurden mittels eines Ostwald-Sprengelschen Pyknometers von 2 ccm Kapazität bestimmt und auf die Werte für Wasser von 4° bezogen. Die Rührung des Wasserbades wurde durch einen Strom von CO_2-Blasen ausgeführt. Der Apparat wurde nach den von Thorpe und Rodger gegebenen Grössen für Wasser kalibriert.

3. Resultate.

A. Monomolekulare Flüssigkeiten.

Angesichts der zahlreichen Ergebnisse, die vorhanden sind, wurde nur ein einziges Gemenge dieser Art untersucht, und zwar Äthylazetat und Benzol. Man bemerkt eine ausgesprochene Abweichung vom normalen Verhalten.

Dichte des Äthylazetats 0·8931
„ „ Benzols 0·8737

% Äthylazetat	Viskosität oder innere Reibung
100	0·004193
0	0·005822
33·1	0·004990
35·84	0·004998
48·3	0·004803
75·95	0·004446

B. Nicht monomolekulare Flüssigkeiten.

Erste Art: Kurven nahezu normal.

a. Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff.

Die Viskosität-Konzentrationskurve ist sehr nahe geradlinig. Die grösste Abweichung entspricht einem Gemisch von 2 Äthylalkohol, 1 CS_2.

Dichte des Äthylalkohols 0·7821
„ „ CS_2 1·254

% CS_2	Viskosität
100	0·003656
0	0·01113
25·64	0·009065
52·82	0·006659
73·50	0·005466

b. Äthylalkohol und Merkaptan.

Man findet hier einen ähnlichen Kurventypus, obgleich die Abweichung vom normalen Verhalten grösser ist.

Dichte des C_2H_5SH	0·8373
„ „ Äthylalkohols	0·7821

% C_2H_5SH	Viskosität
100	0·002091
0	0·001113
9·07	0·009731
16·25	0·008385
32·54	0·006525
44·76	0·005821
68·03	0·004083

c. Äthylalkohol und Azeton.

Diese Kurve gehört dem Typus an, welchen man bei monomolekularen Flüssigkeiten antrifft, aber sie zeigt eine merkwürdige Abweichung vom normalen Verlauf.

Dichte des Azetons	0·1900
„ „ Äthylalkohols	0·7880

% Azeton	Viskosität
100	0·003125
0	0·01115
27·77	0·006510
35·11	0·005797
43·38	0·005162
51·37	0·004620
70·34	0·003836

Zweite Art: Kurven, die Minima zeigen.

a. Benzol und Äthylalkohol.

Ein Minimum wird hier bei 6 % Alkohol beobachtet; das entspricht 9 Molekülen Benzol und 1 Molekül Alkohol. Pickering erhielt ein gleiches Minimum bei Gefrierpunktsbestimmungen für 10·5 Mol. Alkohol auf 100 Mol. Benzol.

Dichte des Benzols	0·8737
„ „ Äthylalkohols	0·7880

% Benzol	Viskosität
100	0·005821
0	0·01113
8·47	0·01013
17·00	0·009545
45·60	0·007758
50·91	0·007282
76·53	0·006071

% Benzol	Viskosität
80·38	0·005885
88·03	0·005669
96·86	0·005668

b. Äthylalkohol und Benzaldehyd.

Es wurden zwei verschiedene Präparate von Benzaldehyd benutzt. Es war sehr schwierig, die Oxydation des letztern zu verhindern, die selbst im Verlauf der Versuche sich schon deutlich zeigte. In beiden Fällen wurde dasselbe Minimum erhalten, welches einem Gemisch von 1 Äthylalkohol, 5 Benzaldehyd entspricht.

Dichte des Benzaldehyds	1·050 und 1·049
„ „ Äthylalkohols	0·7880

	% Benzaldehyd	Viskosität
(1)	100	0·01445
	0	0·01113
	20·67	0·01050
	32·47	0·01041
	53·96	0·01158
(2)	100·00	0·01321
	17·66	0·01052
	30·42	0·01031

Dritte Art: Kurven, die Maxima zeigen.

a. Äthylalkohol und Wasser.

Dieses Gemisch ist am häufigsten untersucht worden. Die letzte Arbeit von Godefroy und Varenne ergab mehrere Maxima, und bei meinen Versuchen wurden bei folgenden Flüssigkeitsgemengen charakteristische Punkte bemerkt: $3\,H_2O$, 1 Äthylalkohol; $2\,H_2O$, 1 Äthylalkohol; $6\,H_2O$, 1 Äthylalkohol; $4\,H_2O$, 1 Äthylalkohol, und bei 3% Alkohol.

% Alkohol	Viskosität
100	0·01113
0	0·00891
3·6	0·009596
12·5	0·01356
32·4	0·02162
37·39	0·02290
38·26	0·02301
41·21	0·02327
46·17	0·02368
47·72	0·02354
55·68	0·02273
57·51	0·02247
60·15	0·02243
61·06	0·02212

Fig. 1.

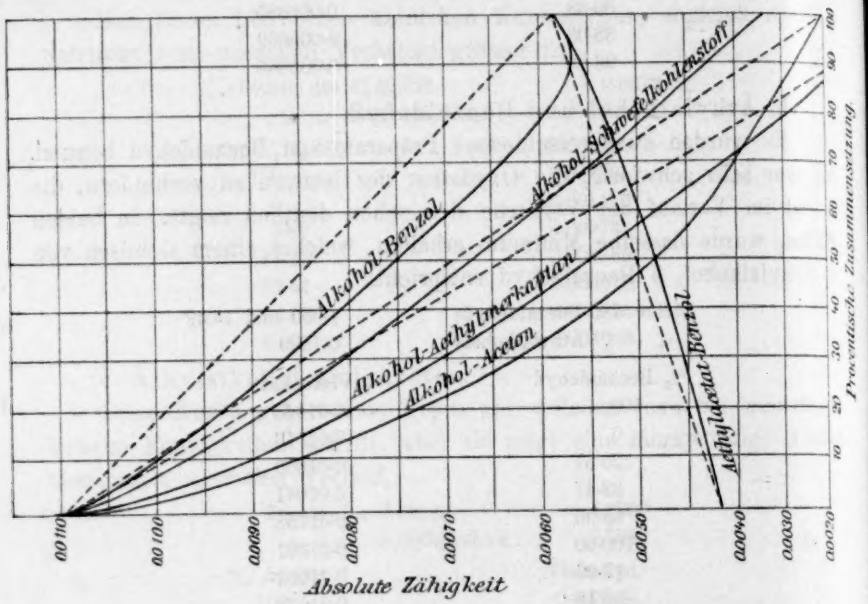
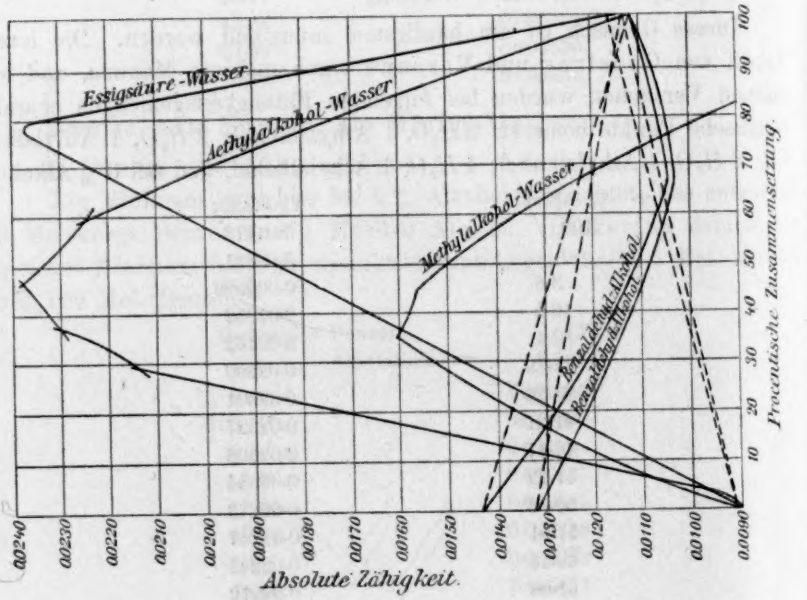

Alkohol-Benzol
Alkohol-Schwefelkohlenstoff
Alkohol-Aethylmerkaptan
Alkohol-Aceton
Aethylacetat-Benzol
Procentische Zusammensetzung
Absolute Zähigkeit

Fig. 2.


Essigsäure-Wasser
Aethylalkohol-Wasser
Methylalkohol-Wasser
Benzol-Aethyl-Alkohol
Benzol-Methyl-Alkohol
Procentische Zusammensetzung
Absolute Zähigkeit

% Alkohol	Viskosität
65·85	0·02112
70·54	0·01995
80·32	0·01744

b. Methylalkohol und Wasser.

Zwei Maxima wurden gefunden, und zwar bei einem Gemisch von 1 Methylalkohol, $3\,H_2O$, und 1 Methylalkohol, $2\,H_2O$; dazwischen liegt eine kraterähnliche Senkung.

% Methylalkohol	Viskosität
100	0·005564
0	0·008910
10·07	0·01157
35·92	0·01600
37·85	0·01575
40·71	0·01570
46·19	0·01570
49·54	0·01532
51·31	0·01540
61·06	0·0137
77·41	0·01105

c. Essigsäure und Wasser.

Ein scharfes Maximum wurde bei $1\,CH_3COOH$, $1\,H_2O$ (vgl. Graham[1])) gefunden. Die Säure enthielt 98·6% Essigsäure, und die Werte für die reine Säure wurden durch Extrapolation berechnet.

% Essigsäure	Viskosität
100	0·01150
98·6	0·01223
0	0·00891
81·66	0·02321
78·16	0·02374
71·96	0·02301
61·86	0·02103
49·44	0·01824
32·10	0·01437

Erörterung der Ergebnisse.

1. Wässerige Lösungen zeigen anomale Verhältnisse. Bei allen Lösungen, die hier untersucht wurden, waren zwei sich gegenseitig lösende Flüssigkeiten anwesend, z. B. Essigsäure und Wasser. Das Verhalten von solchen Gemengen, die kein Wasser als Bestandteil enthalten, bedarf noch der Untersuchung.

[1]) Loc. cit.

2. So oft ausgeprägte chemische Affinitäten anwesend sind, treten Anomalien auf. In vielen Fällen sind bestimmte Komplexe auch durch andere Eigenschaften gekennzeichnet worden (siehe die Arbeit von Pickering); z. B. entspricht die grösste Dichte von Gemengen von Essigsäure und Wasser der grössten Viskosität.

3. Anomalien sind immer in der Nähe von Punkten gefunden worden, die einer bestimmten molekularen Zusammensetzung des Gemisches entsprechen. Diese Abweichungen sind anscheinend von der Temperatur abhängig (siehe Traube). Aber man muss bedenken, dass eine steigende Temperatur die Bildung von Komplexen verhindern könnte.

4. In einigen Fällen werden Minima gefunden. Wagner[1]), der diese Erscheinung für mehrere Gemenge bemerkt hatte, vermutet als als Grund dafür die Verminderung der Konzentration des Lösungsmittels. Der eigentliche Grund scheint tiefer zu liegen; denn in dem Falle von Benzaldehyd und Alkohol tritt ein Minimum ein, obwohl der Alkohol durch Zusatz einer Flüssigkeit von grösserer Viskosität verdünnt wird.

5. Stoffe, die die Hydroxylgruppe enthalten und möglicherweise deshalb nicht monomolekular sind, haben grössere innere Reibung als monomolekulare Flüssigkeiten. Anscheinend ist jede Steigerung der Viskosität bei Gemengen durch die Bildung hochmolekularer Komplexe bedingt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 867 (1903).

London, E. C., Owens School, 2. Mai 1904.

Über die Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd.

Von

T. Estreicher.

(Nach einer der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau am 7. März 1904 vorgelegten Arbeit.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Verdampfungswärmen der verflüssigten Gase waren bis unlängst unter dem normalen atmosphärischen Drucke nur in wenigen Fällen bekannt; es war bloss Favre, welcher zuerst gemeinsam mit Silbermann und dann allein die Verdampfungswärmen von Schwefeldioxyd[1]) und Stickoxydul[2]), sowie die Sublimationswärme von Kohlendioxyd[2]) bestimmte. In der darauffolgenden Zeit verdanken wir eingehende Untersuchungen über die Verdampfungswärmen verflüssigter Gase Cailletet und Mathias[3]), Mathias[4]), sowie Chappuis[5]). Die von Cailletet und Mathias mittels der Clapeyronschen Formel berechnete Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds wie auch die von Mathias bestimmten Verdampfungswärmen von Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Stickoxydul und von Chappuis von SO_2, CH_3Cl, CO_2 und $(CN)_2$ beziehen sich aber sämtlich auf höhere Temperaturen als die Siedetemperatur, bzw. auf höhere Drucke als den atmosphärischen. Die niedrigste Temperatur, bei welcher diese Konstante für Schwefeldioxyd gemessen wurde, ist die von Chappuis angewendete Temperatur 0°; die dabei erhaltene Zahl (91·7 kal.) stimmt mit der von Cailletet und Mathias mittels der Clapeyronschen Formel berechneten Zahl

[1]) Favre, Compt. rend. **39**, 729 (1854). — Favre und Silbermann, Ann. Chim. Phys. (3) **37**, 470 (1853). — Favre, Ann. Chim. Phys. (5) **1**, 225 (1874).

[2]) Favre, loc. cit.

[3]) Compt. rend. **104**, 1567 (1887).

[4]) Compt. rend. **106**, 1146 (1888); **109**, 470 (1889). — Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 69 (1890).

[5]) Compt. rend. **104**, 897 (1887); **106**, 1007 (1888). — Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 498 (1888).

(91·2 kal.) ziemlich gut überein. Mathias hat darauf mit Hilfe einer andern Methode als der von Chappuis angewendeten, dieselbe Konstante bei den Temperaturen 5·74, 9·44, 10·225, 10·445, 10·50, 12·23 und 19·95° experimentell bestimmt; ausserdem hat er die mittels der Clapeyronschen Formel berechneten Zahlen mit Hilfe einer empirischen Formel ausgedrückt, in welcher aber der Koeffizient der zweiten Potenz bereits so klein ist, dass dieses Glied vernachlässigt und die Formel als linear angesehen werden kann, wenigstens im Intervall von 0 bis + 40°, auf welchem Gebiete der durch Vernachlässigen des die zweite Potenz enthaltenden Ausdruckes verursachte Fehler noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt.

Berechnet man mittels dieser Formel die Verdampfungswärme für die Siedetemperatur des Schwefeldioxyds, d. i. für die Temperatur — 10·1°, dann erhält man 95·72 kal. Extrapoliert man die experimentell von demselben Forscher bestimmten Daten, und zwar unter Weglassung der beiden höchsten Temperaturen, die nach Mathias' Anschauung zweifelhaft sind, dann erhält man für — 10·1° 96·19 kal.; für 0° findet man 91·87 kal., was mit der von Chappuis unmittelbar gefundenen Zahl 91·7 in gutem Einklang steht.

Die hier aus den Versuchen von Mathias für die Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds bei der Siedetemperatur abgeleiteten Zahlen sind jedoch bedeutend höher als die von Favre in seiner letzten Arbeit[1]) angegebenen; dieser Forscher gibt als Endergebnis seiner Bestimmungen 88·2 kal. an, während er in seiner ersten Abhandlung den beträchtlich höhern Wert von 94·56 kal. anführt, was aber noch insofern fehlerhaft ist, als in dieser Wärmemenge diejenige mit inbegriffen ist, welche zur Erwärmung des Schwefeldioxyddampfes auf die Kalorimetertemperatur erforderlich ist. Nach Anbringung einer entsprechenden Korrektion erniedrigte sich die Verdampfungswärme bedeutend, und zwar auf den oben angeführten Wert.

Dieser Unterschied der Verdampfungswärmen des Schwefeldioxyds, wie sie einerseits von Mathias und von Chappuis, anderseits von Favre angegeben worden sind, liess es wünschenswert erscheinen, diese Konstante nochmals zu bestimmen, was um so mehr angezeigt war, als die von mir beabsichtigte Bestimmungsweise der Verdampfungswärmen der verflüssigten Gase in jener Zeit noch nicht zu diesem Zwecke angewendet wurde; es erschien also ratsam, die Methode an einem leicht zugänglichen und leicht zu handhabenden Gase zu prüfen, und zu diesem Zwecke eignete sich Schwefeldioxyd sehr gut.

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **1**, 225 (1874).

Das Gas wurde aus Natriumsulfit gewonnen, dessen konzentrierte Lösung sich in einem geräumigen Kolben befand; der Kolben konnte mittels eines Bunsenbrenners nötigenfalls erwärmt werden und besass einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen; durch die eine Bohrung ging die Röhre eines Tropftrichters, in der andern befand sich eine Gasableitungsröhre. Aus dem Trichter liess man konzentrierte Schwefelsäure in die Lösung eintropfen, wodurch ein stetiger und ruhiger Strom von Schwefeldioxyd erhalten wurde. Das Gas liess man zuerst durch eine umgekehrt eingeschaltete leere Waschflasche streichen, dann durch eine mit Natriumsulfitlösung gefüllte; hierauf passierte das Gas ein mit Glasperlen gefülltes **U**-Rohr, welches ebenalls Natriumsulfitlösung enthielt, dann ein zweites mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure beschicktes **U**-Rohr; schliesslich gelangte es durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche in eine Kühlschlange aus Glas, die sich in einem Kühlgefäss befand. Die Kühlschlange war in dem Gefäss aufrecht aufgestellt und verliess dasselbe durch einen Tubus im Boden; ihr Ende ragte einige Zentimeter aus dem Tubus hervor, und es war auf dasselbe ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt, in dessen anderer Bohrung sich eine Gasleitungsröhre befand. Dieser Stopfen steckte in der Mündung eines Vakuumgefässes von ca. 100 ccm Inhalt; die Gasableitungsröhre stand mit einigen Waschflaschen in Verbindung, die mit Natriumsulfit- oder Ätznatronlösung beschickt waren.

Wurde nun das Kühlgefäss mit einer Kältemischung aus gestossenem Eis und kristallisiertem Kalziumchlorid gefüllt, dann kühlte sich das in der Spirale enthaltene Gas bis weit unter die Verflüssigungstemperatur ab: es verflüssigte sich also und tropfte stetig in das mit der Kühlschlange in Verbindung stehende Vakuumgefäss. Das nicht kondensierte Gas, bzw. die mit Schwefeldioxyd beladene Luft, welche sich im Apparate etwa besonders am Anfange des Experiments befand, entwich durch die Gasableitungsröhre in die Waschflaschen, wo es von der darin enthaltenen Lösung absorbiert wurde. In kurzer Zeit sammelte sich genug flüssiges Schwefeldioxyd im Vakuumgefäss an, um damit eine Bestimmung ausführen zu können.

Die Bestimmungsmethode bestand darin, dass man eine in die Flüssigkeit eingetauchte Platinspirale mittels elektrischen Stromes erwärmte, mittels eines Silbervoltameters die Elektrizitätsmenge mass, welche durch die Spirale in einem bestimmten Zeitabschnitt durchging, und gleichzeitig die Spannung an den beiden Spiralenenden bestimmte; aus diesen Zahlen konnte die in der Spirale entwickelte Wärmemenge abgeleitet werden. Diese Wärmemenge wurde zur Verdampfung eines

Teiles des verflüssigten Gases verbraucht, und die verdampfte Menge konnte leicht aus dem Volumen des erhaltenen Gases berechnet werden.

Den dabei gebrauchten Apparat stellt Fig. 1 dar. Das Vakuumgefäss *a*, welches vorher in dem oben beschriebenen Apparate mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllt wurde, wurde in ein anderes, geräumigeres Gefäss *b* hineingestellt, welches ein passendes Kühlungsmittel enthielt, z. B. ein Eis-Salzgemisch von der ungefähren Temperatur -10^0. Auf diese Weise wurde das Verdampfen der Flüssigkeit unter Einfluss der äussern Wärme sehr herabgedrückt, und die Menge des unter solchen Umständen entwickelten Gases betrug pro Minute nur etwa 20 ccm. Das Vakuumgefäss *a* war mittels eines Kautschukstopfens verschlossen, welcher drei Bohrungen besass; zwei davon enthielten die beiden Elektroden *c'* *c''*, die dritte aber die Gasableitungsröhre. Die Elektroden bestanden aus dünnen Glasröhrchen, welche unten durch eine Platinspirale verbunden waren; diese letztere war in die Röhrenenden mittels Emailglas eingeschmolzen; die Verbindung zwischen der Platinspirale und den kupfernen Leitungsdrähten (von 0·5 mm Stärke) bildete je ein Tropfen Quecksilber. Der Widerstand der Spirale betrug bei der Versuchstemperatur ungefähr 1·02 Ohm.

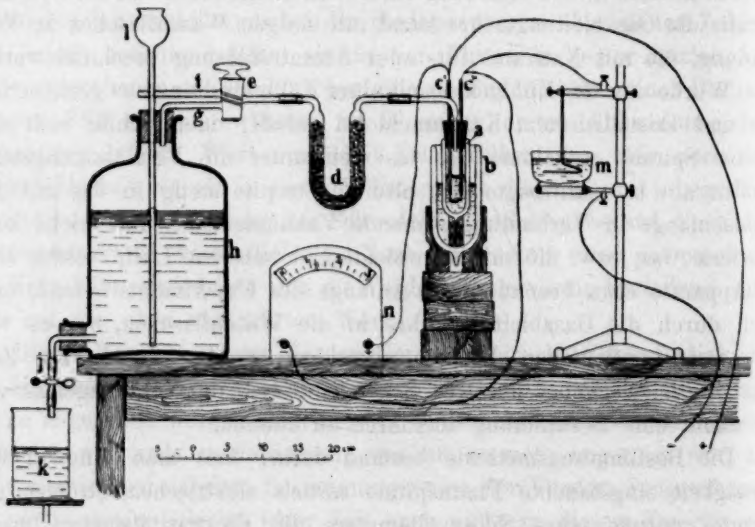


Fig. 1.

Durch die Gasableitungsröhre strich das verdampfende Schwefeldioxyd durch ein mit Glasperlen gefülltes U-Rohr *d*, welches mit einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser beschickt war; hier

nahm das Gas Feuchtigkeit auf und gelangte schliesslich durch den Zweiweghahn *e* entweder in die Aspiratorflasche *h* durch Vermittlung des Schenkels *g*, oder aber mittels des Schenkels *f* in eine Reihe von Waschflaschen, die mit entsprechenden Absorptionsmitteln gefüllt waren, so dass das entweichende Gas den Beobachter nicht belästigen konnte.

Die Aspiratorflasche *h* war oben mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens verschlossen, welcher zur Aufnahme des Schenkels *g*, des Hahnes *e*, sowie der bis an den Boden der Flasche reichenden Röhre des Kugeltrichters *l* diente. Unten am Boden besass die Flasche einen Tubus, durch welchen mit Hilfe des Quetschhahnes *j* Wasser aus der Flasche in das untergestellte Becherglas *k* abgelassen werden konnte. Wurde der Hahn *e* so umgestellt, dass das aus dem Vakuumgefässe *a* entweichende Gas in die Flasche *h* hineindrang, dann hob sich der Flüssigkeitsmeniskus in der Trichterröhre *l*, derselbe konnte aber durch Lüften des Quetschhahnes *j* und Ablassen von Wasser auf die Höhe des Flüssigkeitsniveaus in der Flasche gebracht werden. Auf diese Weise war es möglich, das Gas unter normalem Atmosphärendruck in der Flasche aufzufangen; man wog das abgelassene Wasser, und dieses Gewicht, mit dem entsprechenden, den Tabellen entnommenen Faktor multipliziert, lieferte direkt das Volumen des feucht gemessenen Gases. Um den Fehler infolge der grossen Löslichkeit des Schwefeldioxyds im Wasser möglichst zu verringern, wurde das Wasser in der Aspiratorflasche mit flüssigem Paraffin überschichtet; diese Schicht war etwa 25 mm hoch. Nach Schliessung des Hahnes *e* konnte man, wenn sich in dem Raume über dem Paraffin Schwefligsäureanhydrid befand, die langsame Absorption des Gases durch das Wasser durch das Sinken des Meniskus in der Trichterröhre *l* beobachten; doch war die Absorption so unbedeutend, dass sie kaum in Betracht kam.

Um die Bestimmung auszuführen, wurde zuerst das ohne Erwärmung der Platinspirale aus dem Vakuumgefässe *a* im Verlaufe einiger Minuten entweichende Gas in der Aspiratorflasche aufgefangen, um die Korrektion wegen der durch die äussere Wärme verursachten Verdampfung der Flüssigkeit zu bestimmen. Hierauf wurde der Strom von vier Akkumulatorenelementen durch die Platinspirale durchgelassen, wobei man den Stand des Voltmeters *n* von Minute zu Minute notierte; das Voltmeter war ein Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske mit einem Messbereich von 0 bis 3 Volts, welches vorher durch Vergleichen mit Normalelementen von Weston kontrolliert wurde. Gleichzeitig setzte sich in dem Silbervoltameter *m* Silber ab. Nach fünf Minuten wurde der Strom unterbrochen und die oben erwähnte Kor-

rektion nochmals bestimmt. Die durch das Gas verdrängten Wassermengen wurden gewogen, das Silber im Voltameter ausgespült, getrocknet und ebenfalls gewogen. Seine Menge, dividiert durch 0·001 118, ergab die Coulombmenge, welche die Spirale durchströmt hatte. Diese Zahl, mit der abgelesenen Voltzahl multipliziert, lieferte direkt die in der Platinspirale entwickelte Wärmemenge in Joulen; wurde diese Zahl in die Masse des verdampften Schwefeldioxyds dividiert, so wurde die Verdampfungswärme pro 1 g Flüssigkeit erhalten. Obwohl die kalorimetrischen Daten eigentlich nur in Joulen angegeben werden sollten, da dieses die einzig richtige Einheit ist, — umsomehr als die Berechnung der Resultate dieser Versuche unmittelbar die Konstante in Joulen liefert — habe ich dennoch die Joulen auch in Kalorien umgerechnet, damit man die erhaltenen Zahlen mit denen von Chappuis, Mathias usw. vergleichen kann. Es mögen hier die Versuchsdaten eines Experiments als Beispiel folgen:

Versuch vom 26. Juli 1902.

Barometer (reduziert auf 0° usw.)	742·5 mm
In fünf Minuten verdrängte Wassermenge	1990 g
Korrektion	— 102 g
Differenz	1888 g
Temperatur des Wassers	22·6°
Volumen des Wassers	1892 ccm
Volumen des trockenen Gases bei 0° und 760 mm	1653·7 ccm
Dieses entspricht	4·7316 g SO_2
Mittlere Spannung	2·529 Volts
Abgeschiedene Silbermenge	0·8369 g
Entwickelte Wärmemenge	1893·13 j.
Pro 1 g Substanz	400·10 j. (= 95·65 kal.)
Molekulare Verdampfungswärme	25 607 j. (= 6122 kal.)

Andere Bestimmungen ergaben pro 1 g Schwefeldioxyd:

401·95 j. (= 96·09 kal.)
und 401·43 j. (= 95·97 kal.)
im Mittel also 401·2 (= 95·9 kal.),

was der molekularen Verdampfungswärme 25 674 j. (= 6138 kal.) entspricht.

Die auf solche Weise erhaltene mittlere Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds, 95·9 kal., weicht stark von der von Favre angegebenen ab, steht aber in sehr gutem Einklang mit den oben aus den Versuchsergebnissen von Mathias abgeleiteten Zahlen, da sie zwischen der Zahl 96·2 kal., welche auf Grund der Experimente extrapoliert wurde, und der Zahl 95·7 kal., welche mittels der empirischen Formel (auf Grund der Gleichung von Clapeyron) berechnet wurde.

Dieser günstige Erfolg liess die Bestimmung der Verdampfungswärme anderer Gase, vor allem der „permanenten" Gase wünschenswert erscheinen, und das erste Gas, welches ich in dieser Beziehung zu untersuchen unternahm, war Sauerstoff.

Dieses Gas wurde aus reinem Kaliumchlorat durch Erhitzen erhalten; das Salz wurde in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glas zersetzt, darauf passierte der Sauerstoff zuerst eine ca. 30 cm lange Glasröhre, welche mit Glaswolle gefüllt war; diese Röhre diente zum Zurückhalten des Kaliumchlorid- und -chloratstaubes. Das auf diese Weise filtrierte Gas ging durch ein mit starker Kalilauge und Glasperlen gefülltes U-Rohr, dann durch ein anderes U-Rohr, welches mit Kaliumhydroxydstücken beschickt war. Das Gas besass nach Durchgang durch die Reinigungsapparate keinen Geruch, enthielt also keine Chlorverbindungen mehr. Es wurde in zwei Gasometer von je ca. 32 l Fassungsraum geleitet, wo es unter einem kleinen Überdruck aufbewahrt wurde, bis es verflüssigt wurde, was in der Regel am nachfolgenden Tage geschah.

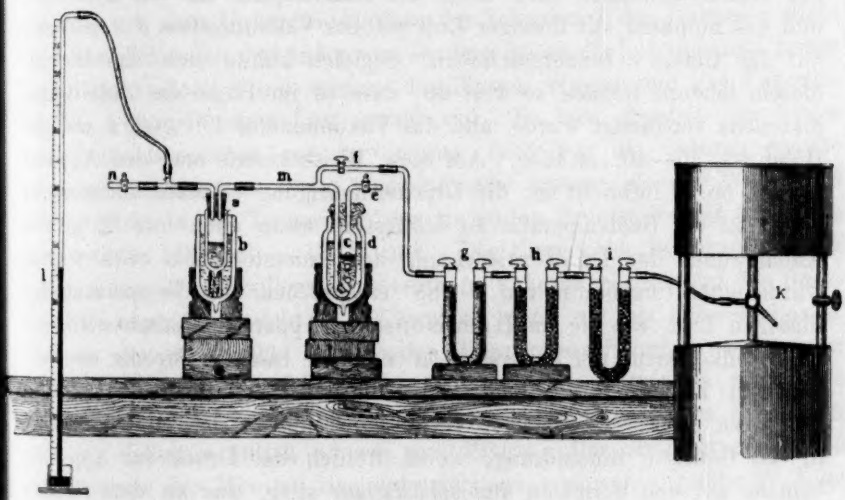


Fig. 2.

Die Verflüssigung fand in dem Fig. 2 abgebildeten Apparate statt. Die Gasometer k, von denen nur eines in der Figur abgebildet wurde, waren mittels dreier U-Röhren mit dem Verflüssigungsapparat verbunden: das U-Rohr i enthielt Glasperlen und starke Kalilauge, h enthielt Kaliumhydroxydstückchen, endlich g Glasperlen und Phosphorpentoxyd. Das auf diese Weise zweimal gereinigte Gas gelangte durch den Hahn f in das etwa 30 ccm fassende Gefäss e, welches oben in eine Röhre

mit dem Hahne *e* auslief. Dieses Gefäss war in einem Vakuumgefäss *d* untergebracht, welches mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte. Eine Abzweigung zwischen dem Hahne *f* und dem Gefässe *c* führte durch die Röhre *m*, welche mit Schafwolle umwickelt war, in das Vakuumgefäss *a*, welches seinerseits sich in einem grössern Vakuumgefäss *b* befand. Das Gefäss *a* stand noch mit dem Quecksilbervakuummeter *l* und dem Hahne *n* in Verbindung.

Um flüssigen Sauerstoff im Gefässe *a* zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren: zuerst wurden alle Hähne geöffnet, sowohl am Gasometer wie am Verflüssigungsapparate, so dass das Gas ungehindert durch den ganzen Apparat strömte und durch die beiden Hähne *e* und *n* entwich; darauf wurden die beiden letztern Hähne geschlossen, und man liess das Gas durch das Quecksilber im Vakuummeter *l* ein paar Augenblicke entweichen, um auch die Luft aus dem Manometerrohre zu entfernen. Sodann wurde der Zugang des Sauerstoffs abgeschnitten, sei es durch Schliessen des Hahnes *f*, sei es durch Zudrehen des Gasometerhahnes oder eines der Hahnstopfen an den **U**-Röhren, und das nunmehr mit flüssiger Luft gefüllte Vakuumgefäss *d* von unten auf das Gefäss *c* hinaufgeschoben. Sogleich kühlte sich das Gas in diesem letztern Gefässe so weit ab, dass es im Buge des Zuleitungsröhrchens verflüssigt wurde, und das Vakuummeter *l* ungefähr auf die Höhe von 35—40 cm stieg. Auf diese Weise konnte man den Apparat prüfen, ob er luftdicht ist; die Druckerniedrigung erlaubte andererseits auch, auf die Badtemperatur zu schliessen, wenn auch nur in grober Annäherung: der Druckerniedrigung des Sauerstoffs bis etwa 40 cm würde einer Temperatur von -188^{0} entsprechen. Die Temperatur der flüssigen Luft, wie sie im Hampsonschen Apparate erhalten wird, genügt vollkommen, um Sauerstoff in ziemlich raschem Strome zu verflüssigen; ich öffnete nun den Hahn *f*, um dem Sauerstoff ungehinderten Zutritt zu gestatten. Derselbe verflüssigte sich in dem Masse, als er in das Gefäss *c* hineindrang, wobei freilich der Druck im Apparate beinahe auf den normalen atmosphärischen stieg, was an dem Sinken des Quecksilbers im Vakuummeter beobachtet werden konnte.

Inzwischen wurde das Vakuumgefäss *b* mit flüssiger Luft gefüllt und auf das Gefäss *a* geschoben; dieses Gefäss war in der untern Hälfte versilbert, wodurch das Wärmeisolationsvermögen bedeutend erhöht wurde. Sobald das Gefäss *c* zu etwa zwei Drittel mit flüssigem Sauerstoff gefüllt war, wurde der Hahn *f* nochmals geschlossen und das Gefäss *d* langsam gesenkt, so dass die äussere Wärme nunmehr freiern Zutritt zu dem verflüssigten Gase gewann. Die Folge davon

war, dass das Quecksilber im Manometer rasch sank, und im Augenblicke, wo es mit dem Quecksilber im untern Gefässe ungefähr auf gleiche Höhe zu stehen kam, wurde der Hahn *n* geöffnet. Der gasförmige Sauerstoff, welcher im Raume *c* fortwährend entwickelt wurde, drückte auf die unten befindliche Flüssigkeit und presste sie durch die siphonartig wirkende Röhre *m* in das Vakuumgefäss *a* hinein. Durch die Schafwollewicklung um die Röhre *m* war der Flüssigkeitsstrom während des Transportes vor dem Einfluss der äussern Wärme möglichst geschützt. Sobald sich im Gefässe *c* keine Flüssigkeit mehr befand, wurde der Hahn *n* geschlossen und gleichzeitig das Gefäss *d* gehoben, worauf durch Öffnen des Hahnes *f* das Verflüssigen des Sauerstoffs nochmals eingeleitet werden konnte. Nach zwei oder dreimaligem Umgiessen des Sauerstoffs vom Gefäss *c* nach *a* war in diesem in der Regel genug Flüssigkeit, um zum Bestimmen der Verdampfungswärme schreiten zu können.

Diese Bestimmung fand in demselben Apparate statt, welcher bei der Bestimmung der Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds beschrieben wurde, mit dem Unterschiede, dass der Schenkel *f* des Hahnes *c* nicht mit Waschflaschen verbunden war, sondern frei in die Luft mündete, ferner dass das U-Rohr *d* mit reinem destillierten Wasser und das Vakuumgefäss *b* mit flüssiger Luft gefüllt war. Es kam ebenfalls ein Strom von vier Elementen zur Anwendung, doch war die dadurch erzielte Spannung kleiner, und die Stromintensitat grösser, da der Widerstand der Spirale in der Temperatur des siedenden Sauerstoffs auf 0·27 Ohm gegenüber 1·02 bei $-10{\cdot}1^{0}$ sank. Die thermische Isolierung konnte ungeachtet der Versilberung des innern Vakuumgefässes und des Bades aus flüssiger Luft nicht so vollkommen sein, wie bei Schwefeldioxyd, wegen der etwa 200° betragenden Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Innern des Apparates; die Korrektion wegen des durch die äussere Wärme verursachten Verdampfens des Sauerstoffs betrug durchschnittlich 80 ccm pro Minute. Der Strom wurde durch die Spirale drei Minuten lang durchgelassen, wodurch ungefähr $2^{1}/_{2}$ Liter Wasser aus der Aspiratorflasche *h* verdrängt wurden.

Es war bei diesen Versuchen noch eine Vorsichtsmassregel zu beachten, nämlich das Abdichten des Kautschukstopfens im Vakuumgefäss *a*. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, dass Kautschuk bei sehr niedriger Temperatur steinhart wird und sich zusammenzieht, wodurch Verbindungen zwischen Glas und Kautschuk, welche bei gewöhnlicher Temperatur dicht sind, bei tiefer Temperatur Gase durchlassen[1]). Auch

[1]) Siehe darüber auch die demnächst erscheinende Übersetzung von Travers' Study of Gases, S. 19. Braunschweig, Vieweg 1904.

der Stopfen, welcher das Vakuumgefäss *a* sowohl auf Fig. 1 wie Fig. 2 verschloss, sass luftdicht in der Mündung des Gefässes bei gewöhnlicher Temperatur, sobald sich aber diese durch die Nachbarschaft des flüssigen Sauerstoffs einerseits und der flüssigen Luft andererseits stark abgekühlt hatte, fing der Sauerstoffdampf an, rings um den Stopfen zu entweichen, was eine Steigerung der Verdampfungswärme um mehrere Prozente (in einem Falle sogar um 30 %) zur Folge hatte. Es mussten infolgedessen einige Versuche, bei welchen dieses Ausströmen des Gases konstatiert wurde, eliminiert werden. Es war aber ein Leichtes, dieser Fehlerquelle vorzubeugen, indem man die Berührungslinie zwischen dem Stopfen und dem Glase mit Maschinenöl bestrich; das Öl erstarrte an der Stelle der unmittelbaren Berührung mit dem kalten Kautschuk und Glas zu einer harten, harzähnlichen Masse, welche gegen die Oberfläche zu in eine weichere, plastischere Konsistenz überging, bis das Öl endlich an der Oberfläche des Überzuges seine gewöhnliche Dickflüssigkeit beinahe vollständig wieder erreichte. Wegen dieses Verhaltens des Öls als Dichtungsmittel war kein Ausströmen des Gases mehr zu befürchten, und es haben tatsächlich die nach der Anwendung dieser Massregel angestellten Versuche sehr gut übereinstimmende Resultate ergeben.

Folgendes sind die sich auf einen der Versuche beziehenden Zahlen:

Versuch vom 22. Februar 1904.

Barometer (reduziert)	735·1 mm
In drei Minuten verdrängte Wassermenge	2475 g
Korrektion	— 240 g
Differenz	2235 g
Temperatur des Wassers	16·4°
Volumen des Wassers	2237·4 ccm
Volumen des trockenen Gases bei 0° und 760 mm	1997·0 ccm
Dieses entspricht	2·8547 *O*
Mittlere Spannung	1·205 Volts
Abgeschiedene Silbermenge	0·6430 g
Entwickelte Wärmemenge	693·04 j.
Pro 1 g Sauerstoff	242·77 j. (= 58·04 kal.)
Molekulare Verdampfungswärme	7768·7 j. (= 1857·2 kal.)

Andere Versuche ergaben pro 1 g Sauerstoff:

243·16 j.	(= 58·13 kal.)
238·67 j.	(= 57·06 kal.)
242·85 j.	(= 58·06 kal.)
Im Mittel 241·9 j.	(= 57·8 kal.)

was der molekularen Verdampfungswärme

7740 j.	(= 1850 kal.)

entspricht.

In neuester Zeit wurde auf ganz analoge Weise die Verdampfungswärme von Sauerstoff bestimmt, und zwar von Shearer, welcher seine Arbeit darüber im Dezemberhefte der Physical Review[1]) publizierte. Seine Methode war von der oben beschriebenen nur insofern abweichend, als er statt eines Silbervoltameters ein Ampèremeter zur Anwendung brachte und das Volumen des verdampften Sauerstoffs mittels einer Gasuhr mass. Seine Untersuchungen beziehen sich auf die beiden Komponenten der Luft, sowie auf die Luft als solche[2]). Die Verdampfungswärme der Luft wurde bereits vor vier Jahren von Behn[3]) bestimmt; auch Dewar[4]) und d'Arsonval[5]) bestimmten diese Konstante, doch sind die Resultate keineswegs übereinstimmend. Nach Dewar, welcher das Ergebnis seiner Versuche im Jahre 1895 veröffentlichte, ist die Verdampfungswärme des Sauerstoffs ungefähr gleich der Schmelzwärme des Wassers, also etwa 80 Kal. Nach d'Arsonval, welcher aber keine Angaben über die Bestimmungsmethode macht, sollte die Verdampfungswärme der Luft ca. 65 Kal. betragen; nach Behn schliesslich ist sie 50·8 Kal. Die von dem letztern angewendete Methode beruht darauf, dass man in flüssige Luft ein Metallstück von bekannter Masse und Temperatur einträgt und die Menge der verdampften Luft misst: er bediente sich dabei eines Aluminiumzylinders, während Dewar, welcher diese Methode vorgeschlagen hatte und sie zuerst angewendet hat, seine Bestimmung auf der Kenntnis der spezifischen Wärme des Quecksilbers basierte. Diese Methode hat aber den Nachteil, dass flüssige Luft, wenn sie mit einem verhältnismässig heissen Metallstück in Berührung kommt, in stürmisches Sieden gerät[6]), welches einige Minuten dauert; dabei können Flüssigkeitstropfen in die Höhe geschnellt werden (und sie werden es auch gewiss), wo sie dann in Berührung mit den wärmern Gefässwänden oberhalb des Flüssigkeitsniveaus verdampfen, was eine Verkleinerung der Verdampfungswärme nach sich zieht. Da ausserdem die Bezeichnung „flüssige Luft" ziemlich unbestimmt ist, kann eine sich darauf beziehende Konstante nur dann von Bedeutung sein, wenn man die Zusammensetzung dieser Luft kennt. Leider wurde von Behn keine Analyse der Luft gemacht, und da auch keine Temperaturmessung stattfand, so kann man die von ihm angegebene Zahl 50·8 Kal. nach keiner Richtung deuten. Die von Behn als Schätzung, aber ohne Motivierung, angenommene Zusammensetzung der flüssigen Luft, der er sich bediente, und zwar 93 % Sauerstoff und 7 % Stickstoff, scheint nicht sehr von

[1]) Phys. Review **17**, 469 (1903).
[2]) Phys. Review **15**, 188 (1902).
[3]) Drud. Ann. **1**, 270 (1900).
[4]) Chem. News **71**, 192 (1895).
[5]) Compt. rend. **133**, 983 (1901).
[6]) Behn, loc. cit. S. 271.

wahrscheinlich zu sein, da Luft nicht so leicht Stickstoff verliert; würde man annehmen, dass ihre Siedetemperatur etwa —188° betrug, was einer Zusammensetzung von ungefähr 40% Sauerstoff und 60% Stickstoff[1]) entsprechen würde, dann würde die Verdampfungswärme 54 Kal. betragen. Von Shearer sind schliesslich in seiner ersten Abhandlung die Zahlen für Luft von verschiedener Zusammensetzung angegeben worden, und zwar von 44·02 Kal. für Luft mit 21·8% Sauerstoff bis 51·7 Kal. für Luft mit 72% Sauerstoff. Diese Zahlen würden mit der von Behn angegebenen ziemlich gut übereinstimmen, doch fanden sie keine Bestätigung bei den weitern Untersuchungen von Shearer, da er für reinen Sauerstoff 61 Kal., für reinen Stickstoff 49·73 Kal. fand. Wie man sieht, nähert sich der von Shearer angegebene Wert für die Verdampfungswärme des Sauerstoffs der in dieser Arbeit angegebenen Zahl; die Verdampfungswärme des Stickstoffs stimmt auch gut mit der von Fischer und Alt[2]) zu 48·9 Kal. berechneten Zahl überein; infolgedessen kann die Verdampfungswärme der Luft nicht so bedeutend kleiner sein (44 Kal.) als die der beiden Komponenten.

Um diese Ungewissheit bezüglich der Verdampfungswärmen der Luft und ihrer Bestandteile zu klären, werde ich mich bemühen, demnächst die Verdampfungswärmen von Stickstoff und von Luft von verschiedener Zusammensetzung, sowie von andern Gasen nach der oben beschriebenen Methode zu bestimmen.

---

[1]) Baly, Phil. Mag. **49**, 519—520 (1900).

[2]) Sitzungsberichte der mathem.-physik. Klasse der königl. bayr. Akademie der Wissensch. München **32**, 148 (1902).

Krakau, I. chemisches Institut der k. k. Jagellonischen Universität.

Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen.

Von

G. Bakker.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Ist der Radius der sogenannten Wirkungssphäre der Molekularkräfte gross im Verhältnis zum Molekulardurchmesser[1]), so ist als Potentialfunktion der Kräfte zwischen den Volumenelementen (Kapillarkräfte) die Funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

aufzustellen.

f ist für eine bestimmte Temperatur eine Konstante und λ eine Strecke, welche nur eine Temperaturfunktion sein kann. Vorläufig wollen wir aber voraussetzen, dass die Flüssigkeitselemente sich nur durch ihre Densitäten unterscheiden und deshalb f und λ als Konstanten betrachten.

Von einem rein wissenschaftlichen Standpunkt aus kann man aber für solche Kräfte von einer Kapillarschicht von bestimmter Dicke[2]) nicht mehr reden. Die „Dicke" der Kapillarschicht ist vielmehr theoretisch unendlich.

Wohl aber kann man eine Strecke senkrecht auf der Oberfläche der Schicht angeben, längs welcher die Änderungen der Dichte bei Berechnung der Kapillarkonstante nur in Betracht kommen, während ausserhalb dieser Strecke diese Änderungen vernachlässigt werden können. Für solch eine Strecke fand ich u. m.:

$$h = \frac{6}{5\pi f}\frac{r^2}{H}, \qquad (1)$$

wo r die Verdampfungswärme (innere) und H die Kapillarkonstante bedeutet[3]).

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 17 (1904) und **33**, 484 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 30 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **48**, 35, Gleichungen (59) (1904). Der Index ist fortgelassen und h statt h_1 geschrieben.

In dieser Zeitschrift[1]) zeigte ich, dass nach der Theorie von Andrews bei der kritischen Temperatur für die innere Verdampfungswärme r:

$$\frac{dr}{dt} = -\infty \tag{2}$$

oder: die Tangente an der Kurve, welche die innere Verdampfungswärme in ihrer Beziehung zur Temperatur darstellt, ist bei der kritischen Temperatur senkrecht auf der Temperaturachse. Das gibt im Zusammenhang mit der Änderung der innern Verdampfungswärme bei niedern Temperaturen eine Kurve wie in Fig. 1.

Die Untersuchungen von Mathias geben auch für die Verdampfungswärme von Stickstoff und Kohlendioxyd eine ähnliche Kurve.

Anderseits hat van der Waals in seiner „Thermodyn. Theorie der Kapillarität“[2]) bemerkt, dass für die Kapillarkonstante H bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{dH}{dt} = 0, \tag{3}$$

so dass die Kurve, welche die Kapillarkonstante in ihrer Abhängigkeit zur Temperatur darstellt, qualitativ durch die Kurve von Fig. 2 dargestellt werden kann. Die Temperaturachse ist bei der kritischen Temperatur (Punkt K) Tangente an der Kurve.

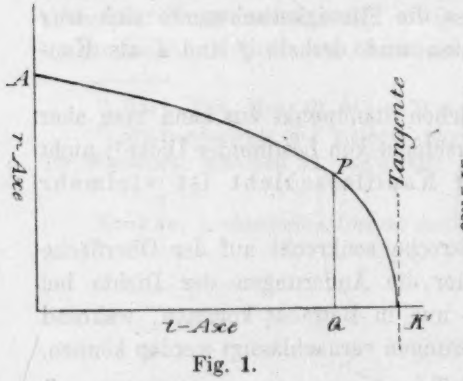


Fig. 1.

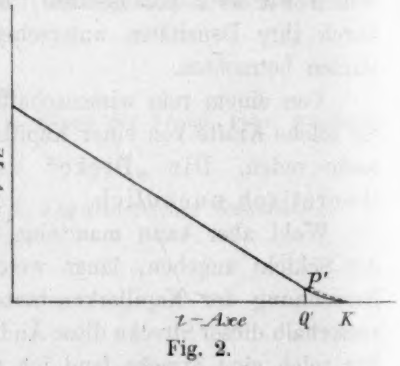


Fig. 2.

Betrachtet man die Kurve von Fig. 1 qualitativ in der Nähe der kritischen Temperatur als parabolisch, so wird:

$$r^2 = A(t_K - t).$$

Ziehen wir weiter in Fig. 2 die Sehne $P'K$ und setzen den Winkel $P'KQ' = \beta$, so ist:

$$\cos\beta = \frac{Q'K}{P'Q'} = \frac{t_K - t}{H} = \frac{PQ^2}{AH} = \frac{1}{A}\,\frac{r^2}{H}$$

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 559 (1892). [2]) Diese Zeitschr. **13**, 657 (1894).

oder kraft Gleichung (1):

$$h = \frac{6}{5\pi f}\,\frac{r^2}{H} = \frac{6A}{5\pi f}\cos\beta.$$

Bei der kritischen Temperatur wird $\beta = 0$ und deshalb: $\cos\beta = \infty$ und:

$$\lim h = \infty. \qquad (4)$$

Auch folgende Überlegung würde es schon wahrscheinlich machen, dass in der Nähe der kritischen Temperatur die Dicke der Kapillarschicht sehr gross gewählt werden muss. Denn Gleichung (57)[1]) gibt in Zusammenhang mit der Beziehung zu Gleichung (54):

$$h\,\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{3r}{2\sqrt{2\pi f}\,\sqrt{p_1 - p}} \cdot 2\sqrt{2\pi f}\,\sqrt{p_1 - p} = 3r,$$

wo α den Winkel in Fig. 7[2]) bedeutet.

Wir haben also:

$$h = \frac{3r}{\mathrm{tg}\,\alpha}$$

oder da bei der kritischen Temperatur: $r = 0$ und $\mathrm{tg}\,\alpha = 0$:

$$\lim h = 3\,\frac{\frac{dr}{dt}}{\frac{d\alpha}{dt}}.$$

Also wenn $\frac{d\alpha}{dt}$ nicht $-\infty$ wird bei der kritischen Temperatur, ist:

$$\lim h = \infty \qquad \left(\text{denn } \lim \frac{dr}{dt} = -\infty\right).$$

Auch folgende Überlegung gibt bei der kritischen Temperatur für die Dicke der Kapillarschicht:

$$\lim h = \infty.$$

In der Theorie von Andrews hat man bei der kritischen Temperatur, wenn σ und s bezw. die spez. Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes bedeuten:

$$\frac{dp}{ds} = 0 \text{ und: } \frac{dp}{d\sigma} = 0.$$

In der Nähe der kritischen Temperatur also:

$$\frac{dp}{d\sigma} > 0 \text{ und: } \frac{dp}{ds} < 0$$

oder, da $\frac{dp}{dT}$ endlich bleibt:

$$\frac{dT}{d\sigma} = \frac{dT}{dp}\cdot\frac{dp}{d\sigma} = 0 \text{ oder: } \frac{d\sigma}{dT} = +\infty.$$

[1]) Diese Zeitschr. 48, 35 (1904). [2]) Diese Zeitschr. 48, 31 (1904).

Auf ähnliche Weise: $\frac{ds}{dT} = -\infty$

oder: $$\frac{d(s-\sigma)}{dT} = -\infty.$$

Nun ist bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{d\left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1}\right)}{dT} = \frac{1}{\varrho_K^2} \frac{d(\varrho_1 - \varrho_2)}{dT}.$$

Wir haben also auch:

$$\frac{d(\varrho_1 - \varrho_2)}{dT} = -\infty.$$

oder da $\varrho_1\varrho_2$, $\varrho_1 + \varrho_2$ und a endlich bleiben:

$$\frac{d\{(\varrho_1 - \varrho_2)^2\}}{dT} = -\infty.$$

Deshalb:

$$\lim h = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H} = \frac{6}{5\pi f} \frac{\frac{d\{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2\}}{dT}}{\frac{dH}{dT}} = \frac{-\infty}{-0} = \infty.$$

In einer Theorie, bei der die Flüssigkeitselemente sich nur durch ihre Densitäten unterscheiden, ist die Grösse $a = 2\pi f\lambda^2$ der van der Waalsschen Zustandsgleichung eine Konstante.

λ ist eine kleine Strecke, und f muss also durch eine grosse Zahl angegeben werden. Die Gestalt der Kurven von Fig. 1 und Fig. 2 lehrt, dass für Temperaturen weit unterhalb der kritischen:

$$h = \frac{6}{5\pi f} \frac{r^2}{H}$$

von derselben Grössenordnung bleiben kann, während wenige Grade unterhalb der Temperatur, bei der die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes gleichen Wert erhalten haben, und die Verdampfungswärme Null wird, also in der Theorie von Andrews, der kritischen Temperatur, die Dicke der Kapillarschicht h ausserordentlich gross werden muss, um bei dieser Temperatur selbst unendlich zu werden.

Das heisst: wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur befinden sich unendlich viele Phasen auf einer endlichen Strecke zwischen zwei praktisch homogenen Phasen.

Der Meniskus verschwindet also, und die Densität der homogenen Phase mit grösserer Dichte geht ziemlich langsam in die homogene dampfförmige Phase über. Das ist die Erscheinung von Cagniard-Latour. Nennen wir die zugehörige Temperatur T_c, so können wir

also sagen, dass in der Nähe von T_c die Densitäten (mittlere) der beiden Teile des Körpers, welche als zwei homogene Phasen aufgefasst werden (irrigerweise), in einem Versuchsrohr von Natterer abhängig sind von der Stelle, an der der Meniskus verschwindet.

Hat man bei einer bestimmten Temperatur (immer in der Nähe von T_c) Flüssigkeit in Gegenwart von einer Spur Dampf, so wird man also für die mittlere Densität der Flüssigkeit und ebenfalls für die Densität des Dampfes einen grössern Wert finden, als wenn man mit Dampf in Gegenwart von einer Spur Flüssigkeit operiert. Die Densitäten sind deshalb Funktionen der Füllung.

In seinem wertvollen Buche: „Le point critique des corps-purs" diskutiert Mathias die Theorie von de Heen und sagt:

„On peut résumer de la manière suivante la Théorie des liquides de P. de Heén. Il admet, à une température donnée, la solubilité réciproque du liquide dans la vapeur et de la vapeur dans le liquide. On peut avoir, à température rigoureusement constante, du liquide en présence d'une trace de vapeur, ou de la vapeur en présence d'une trace de liquide; dans le premier cas, la densité du liquide est la plus grande possible, de même d'ailleurs que celle de la vapeur, parce que le liquide s'est dissous le moins possible dans la vapeur et que celle-ci est saturée au maximum du liquide; dans le second cas, la densité du liquide et celle de la vapeur sont le plus faible possible, parce que le liquide est saturé de vapeur au maximum, et que dans la vapeur c'est dissous le minimum possible de liquide".

(„Man kann auf folgende Weise die Theorie der Flüssigkeiten von P. de Heen zusammenfassen. Er setzt bei einer gegebenen Temperatur die gegenseitige Auflösbarkeit von Flüssigkeit in Dampf und von Dampf in Flüssigkeit voraus. Man kann bei einer absolut konstanten Temperatur Flüssigkeit haben in Gegenwart von einer Spur Dampf und Dampf in Gegenwart von einer Spur Flüssigkeit; im ersten Fall ist die Densität der Flüssigkeit ein Maximum und ebenfalls die Densität des Dampfes, denn die Flüssigkeit hat sich so wenig wie möglich in Dampf aufgelöst, während der Dampf in Gegenwart von der maximalen Flüssigkeitsmenge gesättigt ist; im zweiten Fall sind die Densitäten von Flüssigkeit und Dampf minimal, denn die Flüssigkeit ist in Gegenwart von der maximalen Dampfmenge gesättigt, und in dem Dampf hat sich so wenig wie möglich Flüssigkeit gelöst".)

Man sieht, wie meine obigen Betrachtungen zu denselben Resultaten führen. Die gegenseitige Auflösbarkeit von ungleichartigen Molekeln werden aber nach meinen Anschauungen

überflüssig. Die Beobachtungen von de Heen in der Nähe der kritischen Temperatur und der Temperatur von Cagniard-Latour sind also nicht im Widerspruch mit der Theorie von Andrews und den Ergebnissen der mathematischen Bearbeitung dieser Theorie durch van der Waals, aber ein notwendiger Erfolg von dieser Theorie; denn die Theorie von Andrews sagt etwas über die zwei homogenen Phasen Flüssigkeit und Dampf und berührt nicht die verschiedenen Phasen, welche sich in der Nähe der kritischen Temperatur in einer endlich messbaren Schicht zwischen ihr befinden können.

Die Grössenordnung der Länge der Übergangsschicht würde man experimentell kennen lernen durch kleine Körper von verschiedener mittlerer Dichte, die zwischen den grössten und kleinsten mittlern Densitäten unterhalb und oberhalb der Stelle, an der der Meniskus verschwindet, anzubringen sind[1]). Bei Temperaturen unterhalb der Temperatur von Cagniard-Latour T_c und nicht zu sehr in der Nähe dieser Temperatur sollen diese Körper in dem Meniskus schwimmen (Fig. 3), aber sehr wenig unterhalb dieser Temperatur sollen einige dieser Körper sich vom Meniskus trennen. Zwischen der Temperatur von Cagniard-Latour und der kritischen und oberhalb letzterer sollen sich diese Körper allmählich über das ganze Versuchsrohr verteilen. Das aber sind gerade die Ergebnisse der wertvollen Untersuchungen von Gustav Teichner[2]).

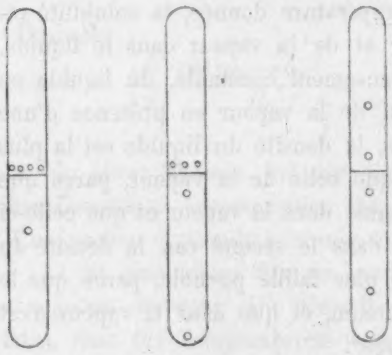


Fig. 3.

Cailletet und Colardeau haben noch nach einer Methode von Cailletet und Mathias auf folgende Weise die verschiedenen Densitäten in der Nähe der Temperatur von Cagniard-Latour beobachtet. In einem *O*-Rohr befindet sich unten etwas Schwefelsäure und darüber in dem einen Schenkel flüssige Kohlensäure. Beim Erhitzen über der Cagniard-Latourschen Temperatur gelingt es nicht, selbst wenn man dieselbe um mehrere Grade überschreitet, den Niveauunterschied der Schwefelsäure völlig zum Verschwinden zu bringen — ein Beweis, dass die Densität der Kohlensäure in beiden Schenkeln verschieden sein muss.

Aus seinen Untersuchungen schloss de Heen, dass die übliche

[1]) Drud. Ann. **13**, 598 (1904). [2]) Ebenda.

Auffassung falsch sei, wonach nur eine kritische Densität bestehe, dass es vielmehr bei der kritischen Temperatur unendlich viele kritische Densitäten gäbe.

Versteht man unter kritischer Temperatur die Temperatur von Cagniard-Latour, so führen obige Betrachtung zu demselben Schluss.

Man hat ein ganzes Temperaturgebiet, bei dem auf einer endlichen Strecke unendlich viele Densitäten nebeneinander bestehen, und der einzige Unterschied in bezug auf niedere Temperaturen besteht einfach darin, dass bei niedern Temperaturen diese verschiedenen Phasen zu stark zusammengedrängt sind, um gesondert wahrgenommen zu werden. Wenige Grade unterhalb der Temperatur von Cagniard-Latour und zwischen letzter Temperatur und der Temperatur, bei der die Densitäten von Flüssigkeit und Dampf gleichen Wert erhalten haben (in der Theorie von Andrews also die kritische Temperatur), hat man die Erscheinungen von de Heen, Ramsay, Cailletet und Colardeau, Battelli, Guye, Dwelshauvers-Dery, Galitzine, Wilip, Kuenen, Teichner u. a. beobachtet. Diese Erscheinungen sind aber nicht im Widerspruch mit der klassischen Theorie von Andrews und den Resultaten der theoretischen Untersuchungen von van der Waals, denn diese Anschauungen beziehen sich auf homogene Phasen. Experimentiert man mit Versuchsröhren, welche kürzer sind als die Strecke, auf der die verschiedenen Phasen nebeneinander gelagert sind, so ist es selbstverständlich, dass die gefundene mittlere Densität oberhalb und unterhalb des Meniskus oder der Stelle, an der der Meniskus verschwindet, eine Funktion der Füllung wird.

Da die verschiedenen Phasen nebeneinander unter demselben Druck im Gleichgewicht sind, soll der Druck in einem Versuchsrohr von Natterer keine Funktion der Füllung sein, wie bekanntlich auch wirklich Sydney Young für Isopentane gezeigt hat. Bei 140° blieb der Druck absolut konstant, während das Verhältnis zwischen Dampf und Flüssigkeitsvolumen zwischen 0·02 und 310 variierte.

Die verschiedenen Phasen in der Übergangsschicht (welche also in der Nähe der Temperatur von Cagniard-Latour und der kritischen Temperatur den Charakter einer Kapillarschicht verliert), können nur in bestimmter Lagerung neben einander im Gleichgewicht sein. Wird dieses Gleichgewicht zerstört, so kann es nicht befremden, dass diese Phasen (deren Anzahl theoretisch unendlich ist), welche nur durch ihre gegenseitige Stütze im Gleichgewicht sein können, einige Zeit brauchen, um praktisch ihre Gleichgewichtsstellen wieder einzunehmen. Die heftigen Störungen, Schlierenbildungen usw. erklären sich auf diese Weise leicht.

Zusammenfassung[1]).

1. Sowohl die Untersuchungen von Müller-Erzbach[2]), wie die theoretischen Betrachtungen über die Wirkung des Meniskus im Kapillarrohr, machen es fast notwendig vorauszusetzen, dass die „Diameter" der Molekeln klein sind im Verhältnis zu dem Radius der sogenannten Wirkungssphäre.

2. Wird der betrachtete Körper als stetig ausgedehnte Materie betrachtet, so muss als Folge von Voraussetzung 1 das Potential in einer homogenen Phase proportional der Densität sein, und

3. die Potentialfunktion wird durch die Funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} \qquad \left\{\begin{array}{l}\lambda \text{ und } f \text{ sind Konstanten}\\ \lambda \text{ ist eine Strecke}\end{array}\right.$$

dargestellt.

4. Für letztere Potentialfunktion wird die „Dicke" der Kapillarschicht durch die Formel ausgedrückt:

$$h = \frac{6}{5\pi f}\frac{r^2}{H},$$

wobei f die Konstante der Potentialfunktion sub (3), r die innere Verdampfungswärme und H die Kapillarkonstante darstellt.

5. Bei der kritischen Temperatur wird:

$$\lim h = \infty.$$

6. Obgleich dieses letzte Resultat bei der kritischen Temperatur (d. h. der Temperatur oberhalb welcher nur eine Densität in einem bestimmten Raum besteht), keine unmittelbare Bedeutung hat, da bei dieser Temperatur der Begriff Kapillarschicht illusorisch wird, sagt das Resultat (5):

7. Unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur wird die Dicke der Kapillarschicht ausserordentlich gross.

8. Die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, ist die Temperatur, bei der die Kapillarschicht zu dick geworden ist, um eine praktisch diskontinuierliche Lichtbrechung beobachten zu lassen (Temperatur von Cagniard-Latour).

9. Die Thesen sub (5), (7) und (8) sind nicht im Widerstreit mit der Theorie von Andrews.

10. Die verschiedenen Beobachtungen in der Nähe der Temperatur von Cagniard-Latour und der kritischen Temperatur können sehr wohl im Einklang mit der Theorie von Andrews und den mathematischen

[1]) Im Zusammenhang mit frühern Arbeiten.

[2]) Wied. Ann. **58**, 736 (1896); **67**, 899 (1899).

Anschauungen von van der Waals sein, denn diese Theorien betrachten nur homogene Phasen, und berühren die Eigenschaften der Kapillarschicht nicht.

Bemerkung.

Bei obigen Betrachtungen sind Flüssigkeitselemente vorausgesetzt, welche sich nur durch ihre Densitäten voneinander unterscheiden. In Wirklichkeit ist aber die Potentialfunktion für die Flüssigkeitselemente nicht nur eine Funktion der Potentialfunktion für die Kräfte zwischen den Molekeln, sondern auch eine Funktion der Bewegungsweise und der Diameter der Molekeln. Zufolge dieser letzten Tatsache müssen die Grössen, welche als Konstanten aufgefasst wurden, in Wirklichkeit Temperaturfunktionen sein. Diese Abänderung der Theorie gibt nur quantitative Änderungen in den Resultaten der Berechnungen, und die Behauptung sub 10 kann man also in der vervollständigten Theorie aufrecht erhalten.

's Gravenhage, 15. Juli 1904.

Bemerkung.

Von

G. Helm.

In seiner neuerlichen Erwiderung[1]) bringt Herr Scheye ein Zahlenbeispiel über den elastischen Stoss, das insofern bemerkenswert erscheint, als es belegt, wie nötig es ist, an den auf Seite 297 und 298 meines Buches gegebenen Erörterungen über kinetische Energie und Energieübergang festzuhalten. Ob eine Energieform übergegangen ist, erkennt man am Betrage ihrer Extensität, so dass, wie auf Seite 276 meines Buches hervorgehoben wurde, der Sinn des Intensitätsgesetzes, ausführlich gesprochen, der ist: Es ist unmöglich, dass eine einzelne Extensität einer Phase bei Konstanthalten der andern steigt (bzw. fällt), wenn die zugehörige Intensität in der Phase grösser (bzw. kleiner) ist, als in der Umgebung; vielmehr kann sie in dem Falle nur ab- (bzw. zu-) nehmen.

Nun ist die Extensität der kinetischen Energie die Bewegungsgrösse; sie nimmt während des Stosses in dem stossenden Körper ab, im gestossenen zu. Nichts weiter fordert das Intensitätsgesetz. Ob sich dabei der Betrag an kinetischer Energie entsprechend verhält, hängt von den besondern Umständen ab (analytisch gesprochen von einer Integrationskonstanten).

Im übrigen bietet die neue Erwiderung des Herrn Scheye keinen Anlass, auf den Gegenstand noch einmal einzugehen: es bleibt dabei, dass ich dort, wo mir Widersprüche vorgeworfen werden, Missverständnisse sehe, die nicht ich verschuldet habe. Bei solcher Sachlage kann man es mir nicht verargen, dass mein Interesse an dieser Diskussion erschöpft ist, die für das Interesse der Leser dieser Zeitschrift ohnehin schon zu weit ausgesponnen sein dürfte.

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 237 (1904).

Referate.

129. Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds von K. Bornemann (Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 1—42. 1903). Die kathodische Bildung des H_2O_2 wurde sowohl durch Knickpunktsversuche als auch durch Elektrolyse bei konstantem Potential untersucht. Erstere zeigten, dass bei Verwendung einer mit Sauerstoff beladenen oder an der Luft ausgeglühten Kathode, welche mit Sauerstoff bespült wurde, der Strom oberhalb gewisser, von der Oberflächenbeschaffenheit abhängender Potentialwerte erhebliche Werte annimmt, um bei andauernder Polarisation zunächst rasch, dann immer langsamer zu sinken. Dabei sinkt die absolute Ausbeute an H_2O_2, wogegen die relative Ausbeute steigt. Es liess sich zeigen, dass diese Erscheinungen nicht, wie Richarz und Lonnes annahmen, auf Okklusion beruhen; dagegen lässt sich zu ihrer Erklärung die Tatsache heranziehen, dass nach Haber frisch geglühte Platinoberflächen H_2O_2 am stärksten katalysieren. Mit der Abnahme dieser katalytischen Wirkung wird also die relative Ausbeute wachsen, mit ihr aber auch die Gegenkraft des gebildeten H_2O_2. Ausserdem beschleunigt das frisch geglühte *Pt* jedenfalls auch die Bildung des H_2O_2, ermöglicht also zu Beginn des Versuchs einen lebhaftern Stromdurchgang. Dementsprechend steigt die Kurve bei Verwendung von platiniertem Platin schon nahe über dem Sauerstoffpotential an, und bei den elektrolytischen Versuchen lässt sich von 0 bis —0·77 Volt quantitative Ausbeute an H_2O_2 erreichen. Da sich keinerlei Unstetigkeit zeigt, und der Prozess bei noch tiefern Potentialen nur deshalb nicht mehr verfolgt werden kann, weil der Effekt zu gering wird, ist anzunehmen, dass von 0 bis —1·08 Volt primär quantitative Bildung von H_2O_2 stattfindet. Dies lässt sich auch durch Knallgaskatalyse bestätigen, und Verf. findet in Bestätigung und Ergänzung der Resultate von Ernst, dass zwar die Gleichgewichtskonzentration des H_2O_2 unter Knallgasatmosphäre unterhalb der messbaren Werte liegt, dass man aber solche erhalten kann, wenn man das gebildete H_2O_2 aus dem Bereich des Katalysators entfernt. Wenn Richarz und Lonnes das Bildungspotential des H_2O_2 bei etwa ein Daniell zu finden glaubten, liegt das daran, dass sie nicht auf die relative Ausbeute achteten, und dass ihre Analysenmethode den Nachweis sehr kleiner Mengen nicht gestattete.

Während also kathodische H_2O_2-Bildung eintritt, sobald der für reversible H_2O-Bildung nötige Wasserstoffdruck überschritten wird, bildet sich anodisch kein H_2O_2, und Verf. zeigt, dass das von Bose und Wilsmore an Sauerstoffelektroden nachgewiesene „Oxydationsmittel" nicht H_2O_2 sein kann. Lässt man nämlich eine Lösung von H_2O_2 so lange in Berührung mit Platin stehen, bis sich auch mit den empfindlichsten Reagenzien kein H_2O_2 mehr nachweisen lässt, so reagiert die Lösung trotzdem deutlich auf Jodzinkstärke.

Auf Grund des von Haber gemessenen Potentials der Caroschen Säure (ca. —1·4 Volt) berechnet Verf. den Wert von 0·8 Volt als das Reduktionspotential des H_2O_2, wenn es in ca. molekularer Konzentration in ca. normaler Säure ge-

löst ist. Zu demselben Wert sind Haber wie auch Luther auf andern Wegen gelangt.

Schliesslich versucht Verf. die Eigentümlichkeiten des H_2O_3: das Ausbleiben der anodischen Bildung, die Einstellung des Reduktionspotentials usw. durch Annahmen über die Geschwindigkeiten zu erklären, mit welchen die Sauerstoffformen, O_2-Molekül, $-O_2$-Komplex und O-Atom ineinander übergehen. *Halban.*

---

130. Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd von F. Richarz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 75—79. 1903). Verf. berichtigt einige Zitate und Behauptungen der vorstehenden Arbeit von Bornemann. Er weist darauf hin, dass nicht, wie Bornemann angibt, M. Traube, sondern der Verf. die Tatsache der anodischen H_2O_3-Bildung zuerst festgestellt und auf sekundären Zerfall von $H_2S_2O_8$ zurückgeführt habe.

Auch seien durch die Arbeit von Richarz und Lonnes ältere Versuche von Richarz und nicht von Traube fortgesetzt worden.

Schliesslich verwahrt sich Verf. gegen die Auffassung, als hätten Richarz und Lonnes den Wert von einem Daniell als etwas „real Nachgewiesenes" betrachtet. *Halban.*

---

131. Die physikalischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte der Zustandsgleichung von van der Waals von J. Traube (Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 413—426. 1903). Wendet man die van der Waalssche Gleichung unter Vernachlässigung des äussern Druckes auf die Elemente im festen Zustande an, so ergibt sich eine Anzahl bemerkenswerter Regelmässigkeiten. *Halban.*

---

132. Über die Schmelzpunkte von Kalziumsilikat, Natriumsilikat und ihren Mischungen von N. V. Kultascheff (Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 187—193. 1903). Die Schmelzpunktskurve deutet die Existenz der Verbindungen $3Na_2SiO_3 . 2CaSiO_3$ und $3CaSiO_3 . 2Na_2SiO_3$ an. *Halban.*

---

133. Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. III. Mitteilung von L. Brunner und St. Tolloczko (Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 21—40. 1903). Die Verff. haben ihre frühern Versuche fortgesetzt und dabei mit grössern Rührgeschwindigkeiten gearbeitet. Bis zu einer Geschwindigkeit von etwa 9 m pro Sekunde ergab sich Proportionalität zwischen der gelösten Menge und der Geschwindigkeit des gleitenden Wassers.

Entgegen den frühern Versuchen der Verff. zeigte sich die Auflösungsgeschwindigkeit vom Volumen abhängig, und zwar war sie demselben umgekehrt proportional. Mit Rücksicht auf dieses Ergebnis geben die Verff. ihre bisherige Auffassung auf, nach welcher das Konzentrationsgefälle in das Konvektionsgebiet fällt, und schliessen sich der von Drucker ausgesprochenen Ansicht an, dass das Gefälle in der adhärierenden Schicht liegt, deren Stärke sich dann für die grössten erreichten Geschwindigkeiten von etwa 9 m pro Sekunde zu ca. 5 μ berechnet. *Halban.*

---

134. Revision des Atomgewichts des Ceriums. I. von Bohuslav Brauner und Alexander Batel. II. von Bohuslav Brauner (Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 103—123; 207—237. 1903). Verf. kommt zu dem Resultat, dass das an dem sorgfältigst gereinigten Material bestimmte Atomgewicht des Ceriums 140·25 mit einer kleinen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle beträgt, und dass die von Wyrouboff und Verneuil gefundene Zahl 139·38 sicher zu niedrig ist, sowie dass das durch Glühen des Sulfats erhaltene reinste Tetroxyd nicht rein weiss gefärbt, die weisse Farbe des von Wyrouboff und Verneuil dargestellten Tetroxyds durch Verunreinigungen bedingt ist. *Halban.*

---

135. Studien über die Bildung von Metalloxyden. II. Über die anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung von Alfred Coehn und Y. Osaka (Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 86—102. 1903). Es wurden die anodischen Zersetzungskurven mit Anoden aus verschiedenen Metallen in *n KOH* aufgenommen und besonders die Punkte bestimmt, welche der Oxydation und dem Beginn der Gasentwicklung entsprechen.

Metall	Oxydationspotential	Sauerstoffentwicklung
Au	—	1·75
Pt blank	—	1·67
Pd	—	1·65
Cd	0·48	1·65
Ag	1·18	1·63
Pb	1·4	1·53
Cu	0·46	1·48
Fe	—	1·47
Pt platiniert	—	1·47
Co	0·85	1·36
Ni blank	—	1·35
Ni schwammig	—	1·28

Dem Oxydationspotential entspricht stets ein Knick in der Kurve. Es wurde ferner untersucht, ob der von Glaser an Platinanoden bei 1·08 Volt gefundene Knickpunkt, dem keine Gasentwicklung entspricht, auch vom Anodenmaterial abhängig ist, wie dies bei dem Punkt des Beginns der Gasentwicklung der Fall ist. Die Verff. fanden bei blankem und platiniertem Platin, Gold und Nickel den ersten Zersetzungspunkt übereinstimmend bei 1·14 Volt in Übereinstimmung mit dem von Bose gefundenen Wert der Sauerstoffelektrode etwas höher als Glaser. Auf Grund dieser Übereinstimmung und der Tatsache, dass der eine kathodische Zersetzungspunkt, welcher der Wasserstoffentwicklung entspricht, vom Kathodenmaterial abhängig ist, sagen die Verff.: „Es scheint also stets, wenn die Ionenentladung zu einer Gasentwicklung führt, das Material der Elektrode von Einfluss auf das Entladungspotential zu sein."

Die Verff. vermuten, dass dem Potential 1·14 Volt die Bildung von Ozonsäure entspricht, was damit im Einklang steht, dass die Sauerstoffelektrode in saurer Lösung sich schwerer auf ihren konstanten Wert einstellt als in alkalischer und in Kalilauge besser als in Natronlauge. Übrigens stellt sich nach den Angaben der Verff. eine mit Sauerstoff beladene Nickelelektrode viel schneller ein, als eine solche aus Platin. Nach Gräfenberg soll bei 1·67 Volt reversible Ozonbildung

stattfinden. Nach den Versuchen der Verff. lässt sich an Nickelanoden, an welchen der Sauerstoff unter viel geringerm Druck entweichen kann, selbst bei Polarisation über 3 Volt hinaus keine Ozonbildung nachweisen. *Halban.*

---

136. Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation von M. Sack (Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 286—352. 1903). Verf. wendet sich gegen die Ansicht von Nernst, wonach der von Coehn und Dannenberg bei 0·24 Volt (in 10-norm. *KOH*) über dem reversiblen Wasserstoffpotential liegende kathodische Knickpunkt auf der Bildung einer Kaliumwasserstoffverbindung beruht. Eine solche Verbindung müsste entsprechend diesem Potential sehr viel unedler als der bekannte Kaliumwasserstoff sein, die weitere Hydrierung des letztern also eine starke Affinität befriedigen. Dagegen lässt sich die Bildung von Alkalilegierungen des Kathodenmetalls zur Erklärung heranziehen, die in engem Zusammenhang mit den von Haber beobachteten Auflockerungs- und Zerstäubungsphänomenen steht.

Polarisationsversuche mit Bleikathoden in 3-norm. Natronlauge zeigten, dass Zerstäubung durchschnittlich bei etwa 1·52 Volt (gegen die Wasserstoffelektrode) eintritt. Die Kurve zeigt, dass jenseits 0·85 Volt die Elektrode nur langsam weiter polarisierbar ist, während diesseits 0·65 Volt einer kleinen Änderung der Stromstärke eine grosse Änderung des Potentials entspricht. Gerade in dieses Intervall fallen aber die Potentiale der wasserersetzenden Bleinatriumlegierungen — der Name „Natride", welchen Verf. vorschlägt, scheint dem Ref. nicht ganz entsprechend, eher könnte man noch von „Plumbiden", bzw. Stanniden sprechen. — Bei Zinnkathoden liegen die entsprechenden Werte etwas tiefer bei 0·35—0·55, bzw. 1·35—1·45 Volt.

Dass die Auflockerung eine Vorstufe der Zerstäubung ist, geht daraus hervor, dass erstere bei andauernder Polarisation unterhalb des Zerstäubungspotentials auftritt. Nach Haber zeigt Platin keine Zerstäubung, sondern nur Auflockerung, und diese ist in saurer Lösung deutlicher als in alkalischer, was Verf. als einen Beweis für sekundäre Wasserstoffentwicklung anführt. Es lässt sich zeigen, dass Platin dieselben Auflockerungserscheinungen auch dann zeigt, wenn es mit geschmolzenem *Na* und darauf mit Wasser behandelt wird.

Es wurden die Legierungen von Natrium mit Blei und Zinn durch Zusammenschmelzen der Metalle dargestellt und ihr Verhalten gegen Natronlauge untersucht. Es ergab sich, dass bis zu einem bestimmten *Na*-Gehalt nur langsame Wasserzersetzung, von diesem an aber Zerstäubung stattfindet. Diesem Unterschied im Verhalten gegen Wasser entspricht auch ein deutlicher Unterschied in den übrigen Eigenschaften (Härte usw.). Die natriumreichen Legierungen zerstäuben zunächst und hinterlassen dann einen Rückstand, welcher nur langsam weiter reagiert, ein Verhalten, welches sie als zweiphasige Systeme erscheinen lässt, wofür auch die Potentialmessungen sprechen.

Dieselben wurden in der von Dorn und Völlmer angegebenen Lösung von Chlorlithium in Methylalkohol ausgeführt, nachdem sich ergeben hatte, dass das gegen eine „Merkurielektrode" in der Dornschen Lösung bei — 80° gemessene Potential mit genügender Annäherung demjenigen entsprach, welches die Legierungen bei Zimmertemperatur in 3-norm. Natronlauge gegen die Merkuroelektrode zeigen würden, falls dort nicht Deckschichtenbildung (siehe unten) einträte. Die

Potentialkurven entsprechen ganz dem Verhalten der Legierungen. Sie deuten auf definierte Verbindungen von der Zusammensetzung Pb_2Na, bzw. Sn_3Na und die natriumreichern, bzw. bleireichern Systeme zeigen konstantes Potential, letztere annähernd das Bleipotential. Das Zerstäubungspotential, wie es sich bei kathodischer Polarisation ergibt, wurde nicht erreicht, weil so natriumreiche Legierungen nicht untersucht wurden. Versuche, die Legierungspotentiale in Natronlauge von Zimmertemperatur zu messen, ergaben für jene Legierungen, welche in kaltem Methylalkohol annähernd das *Pb*-, bzw. *Sn*-Potential zeigen, einen viel höhern Wert, der jedoch trotz lebhafter Wasserstoffentwicklung konstant blieb, was die Auffassung dieser Legierungen als zweiphasige Systeme rechtfertigt. Die tiefen Werte in kaltem Methylalkohol dagegen führt Verf. auf Deckschichtenbildung zurück, für welche Auffassung auch seine Versuche mit Natriumamalgam sprechen.

Diese zeigen nämlich beim Erstarren einen Sprung des Potentials von etwa 2 Volt auf 0·4 Volt, den Wert, welcher dem Quecksilber entspricht. Das ist aber nur bei natriumarmen Amalgamen der Fall. Im Verein mit der Tatsache, dass bis zu der Zusammensetzung Hg_5Na unter allen Umständen sich ungefähr das *Hg*-Potential einstellt, jenseits Hg_5Na aber die Amalgame sich viel unedler verhalten, spricht dies dafür, dass die Amalgame bis zur Zusammensetzung Hg_6Na Quecksilber als Phase enthalten.

Vergleicht man die gefundenen Werte mit denen, welche sich aus der von Berthelot bestimmten Bildungswärme des Amalgams Hg_6Na und dem vom Verf. gefundenen Wert 1·75 Volt für das Natriumpotential berechnen lassen, so ergibt sich annähernde Übereinstimmung. *Halban.*

---

137. Über die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform von J. McCrae und W. E. Wilson (Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 11—15. 1903). Der Verteilungskoeffizient ist von der Konzentration abhängig, und zwar derart, dass bei geringen Konzentrationen die wässerige Lösung, bei grössern Konzentrationen die Lösung in Chloroform konzentrierter ist.

Da auch durch Zusatz starker Säuren das Verhältnis zugunsten des Chloroforms verschoben wird, führen die Verff. die Erscheinung darauf zurück, dass mit der Konzentration der undissoziierte Anteil der Säure wächst, der ja allein in Chloroform löslich ist. *Halban.*

---

138. Über die Thiokarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze von Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm (Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 62—81. 1903). Im Anschluss an ihre Untersuchungen über diese komplexen Salze haben die Verff. auch den Einfluss des Thiokarbamids auf die Leitfähigkeit von Alkalisalzen untersucht. Hantzsch (**39**, 116) hatte aus der Tatsache, dass in den von ihm untersuchten $^1/_{20}$-molekularen Lösungen eine wesentliche Beeinflussung nicht stattfand, geschlossen, dass die Tendenz der Alkalimetalle zur Bildung von komplexen Ionen minimal sei, bzw. denselben ganz fehle.

Da es den Verff. gelungen war, Thiokarbamidverbindungen der Alkalisalze zu erhalten, welche allerdings in verdünnter wässeriger Lösung wieder zerfallen, wiederholten sie die von Hantzsch ausgeführten Versuche unter Verwendung konzentrierterer Lösungen, und fanden Leitfähigkeitsdepressionen bis zu 12 % des Wertes in reinem Wasser. *Halban.*

---

139. Über das spontane Sinken der Oberflächenspannung von Wasser, wässerigen Lösungen und Emulsionen von A. Pockels (Drud. Ann. 8, 854. 1902). Das spontane Sinken der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit grosser Oberflächenspannung (Äther, Benzol u. a. zeigen die Erscheinung nicht) lässt sich bei Wasser und gewöhnlichen, wässerigen Lösungen anorganischer und organischer Stoffe durch die Einwirkung von Verunreinigungen erklären. Denn es gelingt, durch sorgfältige Reinigung der Gefässe, Abhalten des Staubes, Entfernung der die Oberfläche verunreinigenden Stoffe (durch Abstreichen mit Filtrierpapier) die normale Oberflächenspannung beliebig lange zu erhalten. Anders verhalten sich aber Aufgüsse von Harzen, Lösungen von Fettsäuren, Eiweiss, Seifen usw.; hier tritt das spontane Sinken immer ein, mag man die Oberfläche noch so oft erneuern und die grösste Sorgfalt anwenden. Es handelt sich um Stoffe, von denen bekannt ist, dass sie sich stark an der Oberfläche verdichten, und der stets wieder auftretende Verdichtungsvorgang verursacht das spontane Sinken der Oberflächenspannung. Eine völlige Entfernung des Stoffes aus dem Wasser müsste so möglich sein und ist auch für Eiweisslösungen bekannt (vgl. Ramsden, Proc. Roy. Soc. London 72, 156. 1903. Anm. d. Ref.). Die Anwesenheit solcher Stoffe als Verunreinigungen verursacht auch bei Wasser und wässerigen Lösungen das spontane Sinken. *H. Freundlich.*

---

140. Über die Kapillarität der Lösungen von J. Mathieu (Drud. Ann. 9, 340. 1902). Der Verf. hat die elektromotorischen Kräfte gemessen, die auftreten, wenn eine Quecksilber- oder Kadmiumamalgamelektrode durch kapillare Räume (Membrane, Tonplatten, Glaskapillaren) von der Lösung ($HgNO_3$-, bzw. $CdSO_4$-Lösung) getrennt ist, in der sich eine andere gleiche Elektrode befindet. Nimmt man an, dass es sich um Konzentrationsketten handelt, indem die Lösung in den kapillaren Räumen eine andere Konzentration hat als im Aussenraum, so liegen die beobachteten Potentialunterschiede meist so, als ob die Lösung in den kapillaren Räumen verdünnter ist. Im Einklange hiermit stehen die Beobachtungen einiger Physiologen (z. B. Ludwig, Zeitschr. f. rationelle Medizin von Henle und Pfeufer 8, 19. 1849), dass die Lösung eines Salzes, die von tierischen Membranen eingesogen wird, verdünnter ist als die ursprüngliche.

H. Freundlich.

---

141. Neue, nach der Kapillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten von L. Grunmach (Drud. Ann. 9, 1261. 1902). Der Verf. gibt eine eingehende Beschreibung seiner Methode, deren Hauptvorteil darin besteht, dass sie Oberflächenspannungen zu messen erlaubt, ohne dass zu benetzende, feste Körper in Frage kommen. Untersucht wurden Quecksilber, Wasser, wässerige Lösungen von Schwefelsäure, Alkohol und Petroleum.

H. Freundlich.

---

142. Untersuchungen über Oberflächenspannung von G. Quincke (Drud. Ann. 7, 57, 631, 701. 1902; 9, 1, 793, 969. 1902; 10, 478, 673. 1903). Der Verf. betont vor allem, dass an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten eine Oberflächenspannung besteht, die bei mischbaren Flüssigkeiten (Alkohol—Wasser, Alkohol—Salzlösungen) von einem endlichen Wert $\left(\text{etwa } 0{\cdot}2\ \frac{\text{mg}}{\text{mm}}\right)$ rasch bis zum Wert 0 herabsinkt.

Zunächst zeigt der Verf., dass die schwerlöslichen Niederschläge von Ferrocyaniden, Phosphaten, Karbonaten, Silikaten zuerst in flüssiger Form sich abscheiden; denn lässt man Strahlen von Schwermetallsalzlösungen in Lösungen eines dieser Anionen fliessen oder Schwermetallsalzkristalle in solchen Lösungen sich auflösen, so treten rundliche, zylindrische, oft vegetationsähnliche Gebilde auf, Gebilde also, die einem Minimum von Oberfläche entsprechen; folglich existiert zuerst eine Flüssigkeit mit einer Oberflächenspannung gegen die umgebende Lösung. Der flüssige Niederschlag wird dann in amorpher Form fest und schliesslich kristallinisch. Es entspricht dies Verhalten durchaus der Ostwaldschen Regel vom Erstauftreten der unbeständigsten Form.

Kolloidale Lösungen betrachtet der Verf. als zweiphasige Systeme, die aus zwei Flüssigkeiten bestehen, einer verdünntern und einer konzentriertern Lösung des Kolloids; gegen einander haben sie eine Oberflächenspannung. Er folgert dies vor allem aus den Eigenschaften der Lamellen, die beim Eintrocknen von anorganischen und organischen Kolloidlösungen entstehen.

Untersucht wurde ferner die Flockung von Suspensionen und kolloidalen Lösungen.

Interessant sind noch die zwei folgenden Beobachtungen: 1. das Ansetzen der ausgefällten Flocken an den Gefässwänden scheint vom Lichte beeinflusst zu werden (Photodromie); 2. nicht bloss die eingetrockneten Lamellen der Kolloidlösungen sind doppelbrechend, auch flüssige kolloidale Eisenhydroxydlösung zeigt, wenn sie bewegt wird, an den Stellen, wo sie feste Körper berührt, Doppelbrechung. *H. Freundlich.*

---

143. Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff von K. Olszewski (Drud. Ann. 7, 818. 1902). Von Rose-Innes ist für die Kelvinsche Erscheinung (Temperaturänderung eines Gases bei einer nicht umkehrbaren Entspannung) die empirische Formel $e = \frac{\alpha}{\vartheta} - \beta$ aufgestellt worden (Phil. Mag. 45, 228. 1898); hier ist e die Temperaturänderung für eine Atmosphäre Druckunterschied, ϑ ist die absolute Temperatur, α und β sind Konstanten;

für Luft ist $\alpha = 441{\cdot}5$; $\beta = 0{\cdot}697$,
für Wasserstoff ist $\alpha = 64{\cdot}1$; $\beta = 0{\cdot}331$.

Nimmt man die Gültigkeit dieser Formel in weiten Temperaturbereichen an, so ergibt sich die Existenz einer Inversionstemperatur ϑ_J, wenn $e = 0$ wird; für Luft ist $\vartheta_J = 638{\cdot}4°$ absolut ($+360{\cdot}4°$), für Wasserstoff ist $\vartheta_J = 193{\cdot}7°$ absolut ($-79{\cdot}3°$). Wasserstoff lässt sich nun in der Tat nach dem Lindeschen Verfahren verflüssigen (Travers, Phil. Mag. 1, 441. 1901), wenn man ihn von vornherein stark abkühlt, obwohl er bei gewöhnlicher Temperatur, irreversibel entspannt, sich erwärmt. Vom Verf. ist nun die Kelvinsche Erscheinung für Wasserstoff bei tiefen Temperaturen untersucht worden mit dem Ergebnis, dass bei $192{\cdot}5°$ absolut ($-80{\cdot}5$) keine Temperaturänderung stattfindet, während bei höherer Temperatur eine Erwärmung, bei tieferer eine Abkühlung eintritt. Experimentell ist also $\vartheta_J = 192{\cdot}5°$, während aus der Rose-Innesschen Formel in befriedigender Übereinstimmung $\vartheta_J = 193{\cdot}7°$ abgeleitet wurde. *H. Freundlich.*

---

144. Über die Diffusion des Wasserstoffs durch Platin von A. Winkelmann (Drud. Ann. 8, 388. 1902). Rotglühendes Platin verhält sich der Diffusion des Wasserstoffs gegenüber gerade wie Palladium (vgl. **40**, 639).

H. Freundlich.

---

145. Das Entwicklungsgesetz des Hittorfschen Kathodendunkelraums von H. Ebert und P. Ewers (Drud. Ann. **10**, 72. 1903). Für die Dicke des Kathodendunkelraums d und dem Gasdruck p gilt die Beziehung dp^m = konstant, wo $m \leq 1$ ist. Bei verschiedenen Gasen geht die Grösse von d im allgemeinen parallel mit dem Energieverbrauch, der zur Erhaltung der Glimmentladung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen notwendig ist. *H. Freundlich.*

---

146. Über den Einfluss des Druckes auf die Fortpflanzung einer Explosion in Gasen von A. de Hemptinne (Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 1902, 761). Der Verf. hat die kleinsten Drucke gemessen, bei denen noch explosive Gasgemische explodieren, und zwar sowohl wenn ein elektrischer Funke, wie wenn eine lokale Erhitzung den Vorgang auslöst. Die Druckwerte liegen im letzten Fall weit höher als im ersten; sie hängen von verschiedenen Einflüssen ab: den Verbrennungswärmen, den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Explosionswelle usw., ohne dass sich jetzt schon einfache Beziehungen ableiten liessen. Wichtig ist, dass explosive Gemische von Sauerstoff und Stoffen mit negativen Bildungswärmen, wie Azetylen, den Dämpfen von Benzol und Schwefelkohlenstoff schon bei sehr niedrigen Drucken explodieren. *H. Freundlich.*

---

147. Über ultraviolette Absorptionsspektren von G. P. Drossbach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 91, 1486. 1902). Von Interesse ist die starke Absorption der Nitrate, Nitrite und des Wasserstoffperoxyds. *H. Freundlich.*

---

148. Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde von A. Bach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 158. 1902). Der Verf. betont im Widerspruch mit den Angaben Ramsays (Journ. of the chem. Soc. 1901, 1326), dass bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permanganat dieselbe Sauerstoffmenge sich entwickelt, mag man in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung arbeiten, mag man erst nach dem Mischen des Peroxyds mit Schwefelsäure die Permanganatlösung zusetzen oder umgekehrt, erst die Permanganatlösung mit der Schwefelsäure vermengen und dann das Peroxyd zufliessen lassen. *H. Freundlich.*

---

149. Über das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd von A. Bach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**. 872. 1902). **Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens** von A. Bach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3940. 1902). Bei Abwesenheit anderer Säuren reagiert Chromsäure mit Hydroperoxyd in der Weise, dass unter Bildung eines braunroten Zwischenprodukts sich Sauerstoff entwickelt, ohne dass die Chromsäure verändert wird. Bei Anwesenheit von Säuren bildet sich ein blaues Zwischenprodukt, die Chromsäure wird unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung zu Chromisalzen reduziert. Der Vor-

gang verläuft nach der Gleichung:

$$4CrO_3 + 8H_2O_2 + 6H_2SO_4 = 2\{Cr_2(SO_4)_3\} + 7O_2 + 14H_2O;$$

dies stimmt weder mit der Traubeschen, noch mit der Berthelotschen Anschauung über die Wirkungsweise des Peroxyds überein, sondern legt die Annahme eines höhern Oxyds des betreffenden Metalles (Chrom, Mangan usw.) nahe.

Mit verdünntem Caroschen Reagens (Kaliumpersulfat plus konzentrierte Schwefelsäure) reagiert Chromsäure genau so wie mit Hydroperoxyd, d. h. das Verhältnis des entwickelten Sauerstoffs zum ursprünglich vorhandenen aktiven Sauerstoff ist das gleiche; mit Permanganatlösung dagegen entwickelt unverdünntes Carosches Reagens eine grössere Sauerstoffmenge, als wie es Hydroperoxyd tut. Aus dieser Tatsache war seiner Zeit (vergl. **37**, 379) geschlossen worden, dass im Caroschen Reagens eine höhere Persäure vorhanden sei, ein Schluss, der infolge des völlig verschiedenen Verhaltens gegen Chromsäure hinfällig wird. Man muss vielmehr annehmen, dass das Carosche Reagens nach einer andern Reaktionsgleichung mit Permanganat reagiert als es Hydroperoxyd tut (siehe auch Referat 151). *H. Freundlich.*

---

150. Über Ozonsäure von A. Baeyer und V. Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3038. 1902). **Hydrotetroxyd und Ozonsäure** von A. Bach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3424. 1902). Baeyer und Villiger haben beobachtet, dass nicht bloss beim Überleiten von Ozon über gepulvertes Ätzkali dieses sich orangebraun färbt, sondern dass die gleiche Farbe in kalter Ätzkalilösung auftritt; Rubidiumhydroxyd verhält sich ähnlich, Natriumhydroxyd färbt sich bloss schwachgelb. Die Verff. vermuten das Salz einer Verbindung H_4O_3, der Ozonsäure. Bach hatte schon früher (siehe **37**, 379) vor allem aus dem Verhalten einer Peroxydlösung, die durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumtetroxyd erhalten worden war, auf das Bestehen eines solchen Hydrotetroxyds geschlossen. *H. Freundlich.*

---

151. Notiz über die Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze von J. Slater Price (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 291. 1902). Während die Zersetzung der Überschwefelsäure und ihrer Salze durch kolloidales Platin praktisch nicht beschleunigt wird, tritt eine katalytische Wirkung beim Caroschen Reagens ein, vor allem bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.

Der Verf. sucht ferner die Zusammensetzung des Caroschen Reagens in verdünnter Lösung (die ja wahrscheinlich von der in konzentrierter verschieden ist) zu bestimmen; er ermittelt zu dem Zweck den Oxydationswert und die Aziditätszunahme einer Lösung der Caroschen Säure, die durch Einwirkung einer bekannten Schwefelsäuremenge auf eine bekannte Kaliumpersulfatmenge erhalten war; reagiert die Carosche Säure nach der Formel H_2SO_5 (zweibasisch), und bildet sie sich nach den Gleichungen:

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + K_2SO_4$$
$$H_2S_2O_8 + H_2O \quad = H_2SO_5 + H_2SO_4,$$

so muss die ausgeschiedene Jodmenge zur Aziditätszunahme (in Molen H_2SO_4) sich verhalten wie $\frac{254}{98} = 2{\cdot}59$. Reagiert sie nach der Formel $H_2S_2O_9$ (zweibasisch), erfolgt also die Reaktion $2H_2S_2O_8 + H_2O = H_2S_2O_9 + 2H_2SO_4$, so wird die

doppelte Jodmenge in Freiheit gesetzt, das obengenannte Verhältnis wird 5·18. Eine dritte mögliche Reaktion $2\,H_2S_2O_8 = H_2S_4O_{14} + H_2O_2$ würde zur Formel $H_2S_4O_{14}$ führen und das Auftreten von Hydroperoxyd erfordern; eine kleine Menge desselben wurde auch beobachtet, aber während sich die ausgeschiedene Jodmenge zu der des gebildeten Peroxyds wie $\frac{254}{34} = 7{\cdot}47$ hätte verhalten sollen, wurden unregelmässige, zwischen 130 und 570 schwankende Werte beobachtet. Die letzte Möglichkeit scheidet also aus. Versuche, bei denen die Aziditätszunahme durch Titration mit Barytwasser bestimmt wurde, ergaben für obengenanntes Verhältnis den Wert 2·56, machten also die erste Formel wahrscheinlich. Da dies im Widerspruch mit den Untersuchungen Armstrongs und Lowrys (Proc. Roy. Soc. 70, 94. 1902) war, wiederholte der Verf. die Versuche (Journ. of the chem. Soc. 1903, 543) und fand, was schon Baeyer und Villiger (siehe 41, 235) beobachtet hatten, dass Barytwasser die Carosche Säure zersetzt; bei einer Formel $H_2S_2O_9$ wird dadurch die Aziditätszunahme verdoppelt; eine Bestimmung derselben mit Natron ergab 4·81 statt 5·18 für das obengenannte Verhältnis.

Von Interesse ist noch die Beobachtung, dass Mangansulfat die Zersetzung des Caroschen Reagens beschleunigt, wodurch der von Bach (siehe oben und 37, 379) gefundene Sauerstoffüberschuss bei der Titration mit Permanganat erklärlich wird. *H. Freundlich.*

---

152. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle von R. Chodat und A. Bach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1275, 2466, 3943. 1902). **Spielt Wasserstoffperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle?** von O. Loew (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2487. 1902). Chodat und Bach vermuten, dass bei den Oxydationsvorgängen in der lebenden Zelle unter Vermittlung der α-Oxydasen peroxydartige Verbindungen entstehen; diese werden durch gewisse Enzyme, den Peroxydasen, aktiviert, so dass sie schwer oxydierbare Verbindungen zu oxydieren vermögen; andere Enzyme, die Superoxydasen (Katalase, siehe Loew 48, 798), zerstören die Peroxyde wieder, da sie in grösserer Menge giftig wirken. Die Verff. zeigen, dass viele Pflanzensäfte, vor allem der Saft eines Pilzes (Lactarius vellereus) befähigt sind, Jod aus Jodwasserstoff auszuscheiden, Guajaklösung (vor allem bei Gegenwart von Peroxyden) zu bläuen; sie enthalten also eine peroxydartige Verbindung. Dass diese nicht erst bei der Vernichtung der Zellen entsteht, weisen sie dadurch nach, dass Stärkekörner in lebenden, noch Plasmolyse zeigenden Kartoffelzellen unter dem Mikroskop mit Jodkaliumlösung befeuchtet, sich blau färben.

Dem Einwande Loews, dass Peroxyde auf die Zellen stark giftig wirken, begegnen die Verf. durch den Hinweis, dass manche Lebewesen von verdünnten Peroxydlösungen nur wenig geschädigt werden, und dass die oxydierende Wirkung des Peroxyds bei Gegenwart der Peroxydasen in weniger empfindlichen Teilen der Zelle vor sich gehen können, während in empfindlichen Teilen die Superoxydasen das Peroxyd zerstören. *H. Freundlich.*

---

153. Alte und neue Reaktionen des Ozons von C. Arnold und C. Mentzel (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1324, 2902. 1902). Als sicherstes Reagens auf Ozon empfehlen die Verff. Tetramethyl-*p*-*p*'-diamindiphenylmethan in methylalkoholischer

Lösung, das sowohl mit gasförmigen, wie mit in Wasser gelöstem Ozon eine rotviolette Färbung gibt. Wasserstoffperoxyd zeigt keine Farbreaktion, so dass der getrennte Nachweis von Ozon und Peroxyd in wässeriger Lösung möglich ist.

H. Freundlich.

---

154. Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze von A. Hantzsch und Ad. Barth (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 210. 1902). Wenn die für die Hydrolyse geltende Beziehung $\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{\alpha^2}{k}$ (wo x der hydrolysierte Anteil des Natriumsalzes, v die Verdünnung, α der Dissoziationsgrad des Wassers, k die Affinitätskonstante der Säure) sich experimentell nicht bestätigt, sondern $\frac{x^2}{(1-x)v} < \frac{\alpha^2}{k}$, d. h. die Hydrolyse der Salze geringer ist, als man es aus den Affinitätskonstanten der Wasserstoffverbindung berechnet, so ist letztere eine Pseudosäure. Die salzbildende, säureartige Wasserstoffverbindung ist in freier Form als isomere, nicht saure (oder schwächer saure) Verbindung vorhanden.

Folgende Tabelle kennzeichnet dies Verhalten.

Stoff	Affinitätskonstanten $k.10^{-10}$ (gefunden)	Hydrolyse der Na-Salze bei v_{32} und 25° aus k berechnet	gefunden
Isonitrosomethylphenylpyrazolon	24000	0·04%	kleiner als 0·015%
Isonitrosomethylpyrazolon	22000	0·04 „	„ „ 0·015 „
Isonitrosodiketohydrinden	18000	0·05 „	„ „ 0·015 „
o-Toluchinonoxim	3500	0·11 „	„ „ 0·015 „
p-Chinonoxim	3300	0·12 „	„ „ 0·015 „
Isonitrosothiohydantoin	550	0·26 „	„ „ 0·015 „
Äthylnitrolsäure	140	0·52 „	„ „ 0·015 „
Isatoxim	3·8	4·61 „	0·37 „
Äthylisatoxim	kleiner als 1·3	grösser als 5·4 „	0·37 „
Isonitrosoazeton	„ „ 1·3	„ „ 5·4 „	1·19 „

H. Freundlich.

---

155. Charakteristik von Pseudosäuren durch die „Ammoniakreaktion“ von A. Hantzsch und F. E. Dollfuss (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 226, 2724. 1902). Während echte Säuren auch in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Ligroin) mit trockenem Ammoniak Ammoniumsalze geben, sind Pseudosäuren in diesen in der isomeren, nicht säureartigen Form vorhanden und reagieren deshalb nicht mit Ammoniak; in dissoziierenden Lösungsmitteln (Äther eignet sich besonders, weil in ihm die Ammoniumsalze meist schwer löslich sind, und ihr Auftreten deshalb leicht zu beobachten ist) erhält man auch Ammoniumsalze der Pseudosäuren. Dies Verhalten ist von dem Verf. zum Erkennen der Pseudosäuren verwandt worden. *H. Freundlich.*

---

156. Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol von A. Hantzsch und E. Voegelen (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1001. 1902). Als weiteres Kennzeichen der Pseudosäuren betrachten die Verff. das Verhalten ihrer Leitfähigkeit in Wasser—Alkoholgemischen: bei wachsendem Alkohol-

gehalt nimmt die Leitfähigkeit der echten Säuren weit stärker ab als die der Pseudosäuren. Eine sichere Erklärung der Erscheinung vermögen die Verff. noch nicht zu geben. *H. Freundlich.*

---

157. Über strukturisomere Quecksilbercyanurate von A. Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2717. 1902). Von den beiden Formen der Cyanursäure $(CN)_3(OH)_3$ und $(CO)_3(NH)_3$ waren bisher bloss isomere Ester bekannt; dem Verf. ist es gelungen, auch die isomeren Quecksilbersalze zu erhalten, und zwar bildet sich das Sauerstoffsalz $(CN)_3(Ohg)_3$ bei der Fällung einer Trinatriumcyanuratlösung mit einer Merkuriionlösung bei 0°, während bei 100° das fast reine Stickstoffsalz $(CO)_3(Nhg)_3$ erhalten wird. Die beiden Salze unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass das Sauerstoffsalz mit Alkalien unter Bildung der Alkalisalze reagiert, während das Stickstoffsalz von Alkalien gar nicht angegriffen wird.

H. Freundlich.

---

158. Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine von A. Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 265. 1902). Das Phenylnitramin $C_6H_5N_2O_2H$ gibt in guter Konstanz eine Affinitätskonstante $K = 0{\cdot}0023$ bei 25°; in Benzollösung ist es monomolekular; nach seinem Verhalten gegen Ammoniak ist es als Pseudosäure charakterisiert, und die beiden Formeln $C_6H_5N\langle^{H_2}_{NO_2}$ und $C_6H_5N\langle^{H}_{N\langle^{O}_{OH}}$ (bzw. $C_6H_5N\langle^{H}_{O\!-\!N\!-\!OH}$) sind wahrscheinlich.

Das Phenylisonitramin $C_6H_5N\langle^{OH}_{N=O}$, eine echte Säure, gibt nur ungenaue Konstanten wegen seiner grossen Zersetzlichkeit; der Wert derselben liegt für 0° bei etwa 0·00053. Die Konstante des Nitrosobenzylhydroxylamins $C_6H_5CH_2N\langle^{OH}_{N=O}$ ist für 0° $K = 0{\cdot}000538$, für 25° $K = 0{\cdot}000645$.

H. Freundlich.

---

159. Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure von F. Fichter und B. Mühlhauser (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 341. 1902). Die α-Äthylidenglutarsäure hat die Affinitätskonstante $K = 0{\cdot}0032$ bei 25°; der Unterschied des Äquivalentleitvermögens ihres Natriumsalzes zwischen v_{32} und v_{1024} beträgt bei derselben Temperatur 16·4 reziproke Ohm. *H. Freundlich.*

---

160. Über die Einwirkung des Ammoniaks auf halogensubstituierte Malonsäuren und ihren Homologen von O. Lutz (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2460, 2549, 4369. 1902). Gelegentlich dieser Untersuchung wurde die Affinitätskonstante der Aminoäthylbernsteinsäure bei 25° zu 0·0343 bestimmt; die Säure war aus der niedrig schmelzenden Form der beiden stereoisomeren α-Brom-α′-Äthylbernsteinsäuren erhalten worden. *H. Freundlich.*

---

161. Über Tetraquodiammin- und Diazidodiaquodiamminchromsalze von A. Werner und J. Klien (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 277. 1902). Um die früher

(Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 267) entwickelte Anschauung über die Ersetzbarkeit des Wassers in Hydraten durch Ammoniak weiter zu belegen, wurde das Chlorid, Bromid, Sulfat, basische Chlorid und Sulfat der Base $\{(H_3N)_2Cr(H_2O)_4\}(OH)_3$ dargestellt, die selbst ebenfalls erhalten wurde. Von Diazidodiaquodiamminchromsalzen beschreiben die Verfasser die Verbindungen $\{(H_3N)_2Cl_2Cr(H_2O)_2\}Cl$ und $\{(H_3N)_2Br_2Cr(H_2O)_2\}Br$. Die Tetraquodiamminsalze ähneln ihrem grossen Wassergehalt entsprechend mehr den reinen Hydraten, der Ammoniakgehalt äussert sich darin, dass ihre Farbe mehr ins Rotviolette spielt. *H. Freundlich.*

---

162. Über den roten Phosphor von R. Schenck (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 351. 1902). Der Verf. hat die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich roter Phosphor aus einer Lösung des Phosphors in Phosphortribromid abscheidet. Die Reaktion ist bei Ausschluss des Lichts eine solche zweiter Ordnung, und der Verfasser schliesst daraus, dass der rote Phosphor ein Polymeres des weissen ist. P_2J_4 erweist sich als wirksamer Katalysator. *H. Freundlich.*

---

163. Einfluss der Kohlensäure auf die Diastasewirkung von O. Mohr (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1024. 1902). Die Wirkung der Diastase auf Stärke ist von katalytischen Einflüssen stark abhängig: OH'-Ion wirkt giftig, H'-Ion, Kohlensäure, Asparagin und Milchsäure begünstigen die Reaktion; die beiden letztern scheinen bei gewissen Konzentrationen ein Optimum ihrer katalytischen Wirksamkeit zu haben. *H. Freundlich.*

---

164. Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite von C. Graebe (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2753. 1902). Licht beschleunigt die Zersetzung eines Hypochlorits, OH'-Ion hemmt sie stark; Hypobromite sind weit unbeständiger und lassen sich auch bei Gegenwart von viel OH'-Ion nicht lange halten. *H. Freundlich.*

---

165. Dynamische Untersuchung über die Bildung der Azofarbstoffe von H. Goldschmidt und H. Keller (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3534. 1902). Über frühere Arbeiten siehe **24**, 181; **25**, 374; **32**, 163; **38**, 372. Folgende Tabelle gibt die bisher erhaltenen Ergebnisse: K_{20}, K_{25} sind die Kuppelungsgeschwindigkeiten bei 20 und 25°, $\varkappa$ ist die hydrolytische Konstante des Amins, k die wahre Geschwindigkeitskonstante.

p-Diazobenzolsulfosäure	K_{20}	K_{25}	$\varkappa_{20}$	$\varkappa_{25}$	k_{20}	k_{25}	$\frac{K_{25}}{K_{20}}$
+ Dimethylanilin	0·0053	0·0086	0·0000055	0·0000067	964	1280	1·67
+ Diäthylanilin	0·00096	0·00145	—	—	—	—	1·51
+ Dipropylanilin	0·00202	0·00365	—	—	—	—	1·81
+ Dimethyl-*m*-toluidin	0·0606	0·0797	—	0·0000055	—	14000	1·31
+ Diäthyl-*m*-toluidin	0·00709	0·0104	—	—	—	—	1·47
+ Dimethyl-*m*-chloranilin	—	0·0099	—	—	—	—	—
+ Diäthyl-*m*-chloranilin	0·00147	0·00215	—	—	—	—	1·47
m-Diazobenzolsulfosäure							
+ Dimethylanilin	0·0054	—	—	—	—	—	—

H. Freundlich.

---

166. Über die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls von J. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3952. 1902). Bei der Oxydation einer ammoniakalischen Kupferoxydullösung mit Sauerstoff treten Induktionserscheinungen auf: anwesendes Sulfit wird gleichzeitig zu Sulfat oxydiert. *H. Freundlich.*

---

167. Über fermentative Fettspaltung von W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3988. 1902). In den Samen der Euphorbiaceen, vor allem der Rizinusarten, ist ein fettspaltendes Ferment vorhanden, das bei Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ion sehr energisch wirkt, besonders auf die Glyzeride höherer Fettsäuren. Erhöhte Temperatur (etwa 40°) und gute Emulgierung begünstigen den Vorgang. Alkohol, Alkali, Seifen, Formaldehyd, Fluornatrium, Sublimat wirken giftig. *H. Freundlich.*

---

168. Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids (Dissoziationskatalyse) von O. Ruff (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4453. 1902). Zu seinen frühern Arbeiten über diesen Gegenstand (41, 370) fügt der Verf. klärend hinzu, dass er die fraktionierte Destillation zur Feststellung der am Gleichgewicht beteiligten Konzentrationen unter Temperaturbedingungen ausgeführt hat, welche ein Weitergehen der Reaktion ausschlossen; die dabei beobachtete Gleichgewichtsverschiebung durch den Katalysator dürfte deshalb reell sein, da auch die letzte Untersuchung die Beteiligung des Katalysators am Gleichgewicht zum mindesten wahrscheinlich macht.

Der Verf. hat nämlich die Reaktion:

$$SO_2Cl_2 + 2\,S = S_2Cl_2 + SO_2$$

unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid weiter untersucht und konnte zeigen, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen auch die Reaktionen:

1. $SO_2Cl_2 + AlCl_3 \rightleftarrows AlCl_3 . SO_2 + Cl_2$

und:

2. $AlCl_3 . SO_2 \rightleftarrows AlCl_3 + SO_2$

vor sich gehen. Da die Reaktion $2\,S + Cl_2 = S_2Cl_2$ rasch und leicht eintritt, ist es wahrscheinlich, dass das Sulfurylchlorid mit dem Aluminiumchlorid im Sinne der ersten Gleichung reagiert, das gebildete Chlor die Oxydationswirkung ausübt, und die zweite Reaktion die Rückbildung des Aluminiumchlorids ermöglicht. Eine Messung der Einzelreaktionsgeschwindigkeiten neben der Gesamtgeschwindigkeit, die erst endgültig beweisend wäre, erwies sich als unmöglich. Der Verf. möchte katalytische Vorgänge solcher Art, bei denen durch die Dissoziation eines reagierenden Stoffes rascher reagierende Stoffe entstehen, Dissoziationskatalysen nennen. *H. Freundlich.*

---

169. Über Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllösungen von L. Vanino (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 662. 1902). Schüttelt man kolloidale Lösungen der Metalle oder Metallsulfide mit Baryumsulfat, so wird durch dessen starke Adsorptionsfähigkeit der suspendierte Stoff aus der Lösung entfernt, während Lösungen hochmolekularer Stoffe, wie Fuchsin usw., nicht verändert werden. Wie weit wirklich so eine scharfe Kennzeichnung kolloidaler Lösungen möglich ist, kann erst eine genaue Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit verschiedener Stoffe lehren. *H. Freundlich.*

---

170. Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen, kolloidalen Metallen von J. Billitzer (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1929. 1902). Es gelingt, Metalle wie Quecksilber, Blei, Eisen, bei denen die Bredigsche Methode versagt, doch in den kolloidalen Zustand zu bringen, wenn man sie erst als lockere, rauhe Schichten auf nicht zerstäubende Metalle (Zink z. B.) elektrolytisch niederschlägt und sie dann erst unter Wasser zerstäubt. Kolloidales Quecksilber bildet sich auch, wenn man verdünnte Merkuronitratlösungen an Platin-, Zink-, Eisen-, Blei- und Nickelelektroden mit hoher Spannung elektrolysiert, und zwar an der Kathode. *H. Freundlich.*

---

171. Über kolloidales Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Silber und Gold von C. Paal (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2206. 1902). **Über kolloidales Silber und Gold** von F. Küspert (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2815, 4066. 1902). **Unlösliche anorganische Körper in kolloidaler Lösung** von C. A. Lobry de Bruyn (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3079. 1902). Die genannten Arbeiten geben weitere Belege für die Erscheinung, dass die Haltbarkeit einer kolloidalen Lösung durch die Gegenwart anderer kolloidaler Stoffe meist stark erhöht wird. Paal stellte kolloidale Lösungen von Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Silber und Gold her, deren Beständigkeit und grosser Metallgehalt durch die Gegenwart von Protalbin-, bzw. Lysalbinsäure verursacht waren; letztere sind Zersetzungsprodukte des Albumins, deren Lösungen sich optisch wie kolloidale verhalten, obwohl bereits eine deutliche Diffusionsfähigkeit vorhanden ist. Wasserglaslösungen machen Silber- und Goldsole haltbarer, worauf Küspert hinwies, und Lobry de Bruyn zeigte, dass schon sehr konzentrierte Zuckerlösungen Suspensionen von Silberchromat, Silberchlorid und Schwefel beständiger machen. *H. Freundlich.*

---

172. Über kolloidale Hydroxyde von W. Biltz (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4431. 1902). Der Verf. erhält die Hydroxydsole durch Dialyse der betreffenden Metallnitrate. Von Interesse sind die Sole des Cerihydroxyds, des Thoriumhydroxyds und des Zirkoniumhydroxyds. *H. Freundlich.*

---

173. Notiz über die Löslichkeit des benzoesauren Silbers von C. Liebermann (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1094. 1902). Der Verf. berichtigt eine allgemein verbreitete Angabe, dass Silberbenzoat in Alkohol leicht löslich sei; in der Tat ist es sehr schwer löslich: 1000 g Alkohol enthalten bei 80° 2·03 Millimol Silberbenzoat. *H. Freundlich.*

---

174. Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II. von E. Rimbach (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1298. 1902). In einer frühern Mitteilung (siehe **26**, 374) war gezeigt worden, dass das Doppelsalz $4\,NH_4Cl\,.\,CdCl_2$ im Temperaturbereich von -3 bis $+105°$ nach der Gleichung:

$$4\,NH_4Cl\,.\,CdCl_2 \rightleftarrows NH_4Cl\,.\,CdCl_2 + 3\,NH_4Cl$$

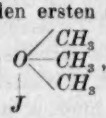
zerfällt. Um den Umwandlungspunkt zu bestimmen, wurde die Löslichkeit der Systeme Tetrasalz + Monosalz und Tetrasalz + Alkalichlorid bestimmt; die Temperatur, bei der die Lösungen beider Systeme identisch werden, ist der Umwandlungspunkt. Die Lage desselben konnte durch Extrapolation zu etwa $-20°$ bestimmt werden.

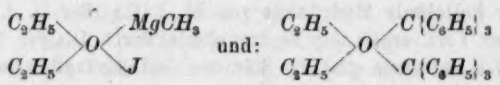
Das Doppelsalz $RbCl.CdCl_2$, das entgegen frühern Angaben wasserfrei kristallisiert, ist im Temperaturintervall 0 bis 104° unzersetzt löslich; auch hier ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Doppelsalzes grösser als jeder der Einzelsalze. Das Doppelsalz $4\,RbCl.CdCl_2$ zeigt im gleichen Temperaturbereich dieselbe Zersetzung wie das Ammoniumsalz. Der Umwandlungspunkt konnte nicht bestimmt werden, da das Tetrasalz in der Alkalilösung praktisch unlöslich ist (ähnlich wie der Rubidiumalaun in Aluminiumlösungen, der Rubidiumkarnallit in Magnesiumlösungen). *H. Freundlich.*

---

175. Über das Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen von B. Wuth (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2415. 1902). Der Verf. untersuchte die Löslichkeit von Silberchlorid und -bromid in Methyl- und Äthylaminlösungen verschiedener Konzentration. In der Methylaminlösung bestehen Komplexe der Form $3\,AgCl.NH_2CH_3$ und $3\,AgBr.NH_2CH_3$, während in der Äthylaminlösung mehrere Komplexe vorhanden sind. *H. Freundlich.*

---

176. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs von A. Baeyer und V. Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1201. 1902). In dieser dritten Mitteilung (über die beiden ersten siehe **41**, 633) weisen die Verff. darauf hin, dass zwar eine Verbindung  die für die Oxoniumtheorie ebenso wichtig wäre wie für die Ammoniumtheorie das Tetramethylammoniumchlorid, nicht darstellbar ist, dass aber die von Grignard beobachtete Verbindung des Methylmagnesiumjodids mit Äther und die von Gomberg beobachtete Verbindung des Triphenylmethyls mit Äther als:

 und:

aufgefasst werden können.

Die Verff. stellen ferner salzartige Verbindungen des Methyl-, Äthylalkohols und des Azetons mit Ferrocyanwasserstoffsäure her und machen darauf aufmerksam, dass, wie die stickstoffhaltigen Basen mit Phenolen sich verbinden, so auch die sauerstoffhaltigen, wie Dimethylpyron, Cineol usw. es tun. Auch Oxalsäure gibt mit Cineol und Zimtaldehyd kristallinische Verbindungen. *H. Freundlich.*

---

177. Über die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs von O. Sackur (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1242. 1902). Um die basische Natur der Oxoniumverbindungen liefernden Sauerstoffverbindungen nachzuweisen, untersucht der Verf. die Löslichkeit des Cineols in Säuren und Alkalien und findet in der Tat eine Zunahme in erstern, eine Abnahme in letztern; die Grössenordnung ist derart, dass sie nicht durch die aussalzende Wirkung allein hervorgerufen werden könnte. Ferner misst der Verf. die molare Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in einigen Sauerstoffbasen (Äther, Isoamylalkohol, Zimtaldehyd, Cineol) und beobachtet eine Abnahme derselben mit steigender Verdünnung, eine Erscheinung, die auch in schwachen Stickstoffbasen (Anilin, *o*-Toluidin) eintritt. Sie lässt sich

daraus erklären, dass mit wachsender Verdünnung das etwa gebildete Salz der schwachen Base nach dem Massenwirkungsgesetz in die freie Base und freie Säure gespalten wird, die beide den Strom schlechter leiten. Es ist also umgekehrt auch diese Abnahme der molaren Leitfähigkeit ein Beweis für die Existenz des Salzes und seiner Ionen. *H. Freundlich.*

---

178. Über den mehrwertigen Sauerstoff von P. Walden (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1764. 1902). Der Verf. gibt eine historische Übersicht über die Hypothesen von der Ein-, Vier- und Sechswertigkeit des Sauerstoffs; von Interesse ist, dass Kanonnikoff (Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 639; **33**, 61, 95, 197, 743) auf Grund spektrometrischer Messungen bei denselben Stoffgruppen zur Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs gelangt, bei denen Baeyer und Villiger aus chemischen Gründen es tun. Um einen weitern Beweis für die amphotere Natur der Sauerstoffbasen (siehe **41**, 638) zu finden, untersucht der Verf. noch die Leitfähigkeit des Dimethylpyrons in Hydrazinhydrat; da es in diesem basischen Lösungsmittel sich als guter Elektrolyt verhält, ist die Fähigkeit des Dimethylpyrons, Anionen zu bilden, seine amphotere Natur durchaus wahrscheinlich. *H. Freundlich.*

---

179. Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie von A. Coehn (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2673. 1902). Ein weiterer Beweis zugunsten der Oxoniumtheorie wird vom Verf. gegeben: das Dimethylpyron wandert in stark salzsaurer Lösung (in verdünntern Lösungen ist völliger Zerfall des Oxoniumsalzes in Dimethylpyron und Salzsäure eingetreten) mit dem Wasserstoff zur Kathode, darf also mit diesem verbunden als Kation angesehen werden. *H. Freundlich.*

---

180. Dibenzalazeton und Triphenylmethan von A. Baeyer und V. Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1189, 3013. 1902). **Über das Triphenylmethyl** (IV. und V. Mitteilung) von M. Gomberg (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1822, 2397. 1902). **Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs** von P. Walden (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2018. 1902). In ihrer ersten Mitteilung weisen Baeyer und Villiger darauf hin, dass das Dibenzalazeton:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_5,$$

das Dianisalazeton:

$$OCH_3 - C_6H_4 - CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_4 - CH_3O,$$

vor allem aber das Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$ und das Trianisylkarbinol $(OCH_3 - C_6H_4)_3COH$ in Säuren stark gefärbte Lösungen geben, während die ursprünglichen Stoffe farblos sind und sich farblos wieder abscheiden lassen. Da bisher farblose Sauerstoffbasen farblose Oxoniumsalze lieferten, ferner eine chinoide Umlagerung ausgeschlossen erscheint, nehmen die Verff. Karboniumkationen in den sauren Lösungen an, etwa $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ usw. Eine weitere Stütze ihrer Ansicht sehen sie darin, dass das Triphenylmethyl mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds reagiert, also sich metallähnlich verhält.

Folgende Beobachtungen Gombergs scheinen diese Anschauung weiter zu stützen: 1. Triphenylkarbinol reagiert mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Triphenylchlormethan und Wasser; Triphenylchlormethan reagiert leicht mit Silberazetat, -chromat usw. und gibt Triphenylmethylazetat usw. 2. Es existieren gut

kristallisierende, gefärbte Doppelsalze des Triphenylmethylchlorids mit Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid usw. 3. Mit Halogenen geben Triphenylmethylhaloide Perhaloide der Form $(C_6H_5)_3CBr.Br_4$ usw., wie es auch Salze der Alkalimetalle tun. 4. Die Triphenylmethylhaloide lösen sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe und sind gute Elektrolyte.

Die letzte Angabe wird von Walden im weitesten Umfange bestätigt: nur die tertiären Karboniumsalze sind in flüssigem Schwefeldioxyd Elektrolyte, zum Teil sehr gute, z. B. das Triphenylmethylbromid und die Verbindung des Triphenylmethylchlorids mit Zinntetrachlorid. Auch das Dipenten und das Pinen, deren Fähigkeit, Sauerstoff, Halogene usw. zu addieren, an die Eigenschaften des Triphenylmethyls erinnert, zeigen basisches Verhalten: Dipentendihydrobromid und Dipentendihydrojodid lösen sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe und sind gute Elektrolyte.

In ihrer zweiten Mitteilung untersuchen Baeyer und Villiger die methoxylierten Abkömmlinge des Dibenzalazetons und des Triphenylkarbinols. Es zeigt sich, dass die basischen Eigenschaften mit der Zahl der Methoxylgruppen zunehmen, und zwar am stärksten, wenn sie in Parastellung treten, weniger bei der Ortho-, noch weniger bei der Metastellung. Von Interesse ist auch die Tatsache, dass der Sauerstoff des Triphenylkarbinols sehr reaktionsfähig ist, ja sich fast wie ein Aldehydsauerstoff verhält: er reagiert mit Natriumbisulfit, Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin usw., die Annahme einer tautomeren Form des Triphenylkarbinols mit sechswertigem Kohlenstoff $(C_6H_5)_3C\langle^{O}_{H}$ erscheint den Verff. nicht undenkbar.

H. Freundlich.

---

181. Über reines Jod von A. Ladenburg (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1256. 1902). Die gewöhnliche Verunreinigung der Jodverbindungen ist eine kleine Menge Chlor; der Verf. entfernt letzteres durch Schütteln des Jodsilbers mit Ammoniak; als Kennzeichen der Reinheit des Jodsilbers dient die Konstanz seiner Löslichkeit in verdünntem Ammoniak. Das aus diesem Jodsilber gewonnene reine Jod schmilzt bei 116·1°, siedet bei 183·05° und hat bei 4° eine Dichte von 4·933.

H. Freundlich.

---

182. Elektrolytische Reduktion von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung von J. Tafel und E. Pfeffermann (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1510. 1902). Oxime und Phenylhydrazone werden nach den Gleichungen:

$$(R)(R_1)C{=}NOH + 4H = (R)(R_1)C\langle^{H}_{NH_2} + H_2O$$

$$(R)(R_1)C{=}N-N\langle^{H}_{C_6H_5} + 4H = (R)(R_1)C\langle^{H}_{NH_2} + C_6H_5NH_2$$

zu den entsprechenden Aminen reduziert. Im allgemeinen sind niedrige Temperatur und hohe Schwefelsäurekonzentrationen zur Erzielung guter Ausbeuten notwendig.

H. Freundlich.

---

183. Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung von F. Foerster und A.

Friessner (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2515. 1902). Die Verff. weisen darauf hin, dass das Ansteigen der Klemmenspannung bei der Elektrolyse von Schwefelsäure- oder Natronlösungen, das bei Konstanthalten aller andern Versuchsbedingungen beobachtet wird, auf eine Veränderung der Anode zurückzuführen ist. Denn nur das Potential der (platinierten) Anode nimmt zu, während das der Kathode konstant bleibt. Der Sauerstoff an einer anodisch polarisierten Elektrode steht also unter höherm Druck als Atmosphärendruck. Eine kurze kathodische Polarisation hebt diesen Zwangszustand auf.

Dem verschiedenen Zustand der Anode entsprechend verlaufen die Elektrodenvorgänge an ihr verschieden. Die Verff. untersuchten die Elektrolyse einer Natriumsulfitlösung, bei der wesentlich zwei Reaktionen in Frage kommen: die Bildung von Sulfat und von Dithionat; letztere erfordert ein höheres Anodenpotential als erstere. Dementsprechend war an einer vorher kathodisch polarisierten Anode die Stromausbeute an Dithionat 0%, an Sulfat 100%; wurde aber die Elektrode nachplatiniert und 40 Stunden lang in Natronlauge mit 0·25 Ampère anodisch polarisiert, so betrug die Stromausbeute an Dithionat 47%, an Sulfat 53%; wurde dieselbe Anode ohne Nachplatinieren kurz wieder kathodisch polarisiert, so sank die Ausbeute an Dithionat auf 8%, die an Sulfat stieg auf 92%. *H. Freundlich.*

---

184. Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse von E. Müller und O. Friedberger (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2652. 1902). Während die Oxydation der Jodsäure zu Überjodsäure in alkalischer Lösung mit blanken Platinelektroden möglich war, erhielt man unter gleichen Versuchsbedingungen in saurer Lösung nur sehr kleine Mengen der Persäure. Da in alkalischer Lösung eine weit höhere Überspannung an der Anode auftritt als in saurer, vermuteten die Verff., dass für diese Oxydation das an blanken Platinelektroden in saurer Lösung erreichbare Anodenpotential nicht genügt. In der Tat gelang es, mit Bleisuperoxydanoden, an denen eine höhere Überspannung eintritt, auch in saurer Lösung Jodsäure praktisch vollständig zu Überjodsäure zu oxydieren. Von der Temperatur und der Stromdichte ist die Reaktion nicht wesentlich abhängig. Ein Versuch, ob sich auf diesem Wege auch eine Überbromsäure aus Bromsäure erhalten liesse, hatte ein verneinendes Ergebnis.

H. Freundlich.

---

185. Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts von O. Brunck (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1871. 1902). Wismut lässt sich elektrolytisch als Metall bestimmen unter folgenden Versuchsbedingungen: man wendet Drahtnetzkathoden an (siehe Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2192. 1899), arbeitet in salpetersaurer Lösung, lässt die Spannung nicht über zwei Volt steigen und wählt die Stromdichte der Wismutionkonzentration entsprechend. Allzu hohe Säurekonzentration verursacht kristallinische Abscheidung des Metalls an der Kathode, Superoxydbildung an der Anode. Eine elektrolytische Trennung des Bleies von Wismut ist nicht zu bewerkstelligen: das Bleisuperoxyd ist stets wismuthaltig.

H. Freundlich.

---

186. Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs von E. Rupp und A. Schiedt (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2191. 1902). **Zur Jodometrie des Rhodan-**

wasserstoffs von A. Thiel (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2766. 1902). Rupp und Schiedt behandeln die durch Bikarbonatzusatz schwach alkalisch gemachte Rhodanidlösung, mit einem Überschuss von Jod; es erfolgt die Reaktion:

$$SCN' + 4J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 7J' + 8H' + JCN.$$

Das Jod wird ohne Stärkezusatz zurücktitriert; denn Jodcyan bläut sich selbst schon mit Stärke.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, schlägt Thiel vor, sobald die oben genannte Umsetzung erfolgt ist, anzusäuern, damit sich das Jodcyan nach der Gleichung $JCN + J' = J_2 + CN'$ umsetzt; der letzte Vorgang tritt in saurer Lösung rasch ein. Im ganzen erfolgt also die Reaktion:

$$SCN' + 3J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 6J' + 8H' + CN'.$$

H. Freundlich.

---

187. Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden von E. Rupp und A. Schiedt (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2430. 1902). Nach der Angabe der Verff. wird Ferrocyanion bei längerm Einwirken (mindestens 15 Min.) von einem Jodüberschuss in bikarbonatalkalischer oder neutraler Lösung praktisch vollständig zu Ferricyanion oxydiert. Rücktitration des Jodüberschusses ermöglicht eine volumetrische Bestimmung. Nach den Untersuchungen Donnans (siehe **48**, 113) geht die Reaktion $2Fe(CN)_6'''' + J_2 \rightleftarrows 2Fe(CN)_6''' + 2J'$ schon in neutraler Lösung mit messbarer Geschwindigkeit im umgekehrten Sinne vor sich, so dass bei ihrer titrimetrischen Verwendung jedenfalls ein grosser Jodüberschuss erforderlich ist. Ferricyanion lässt sich am besten bestimmen durch Reduktion zu Ferrocyanion und dessen Titration. Als Reduktionsmittel eignet sich Ferrosulfat in alkalischer Lösung. Die Verff. versuchten auch, Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung als Reduktionsmittel anzuwenden; es zeigte sich aber, dass bei grossem Überschuss des Peroxyds eine Wiederoxydation des Ferrocyanions eintritt.

H. Freundlich.

---

188. Über Vakuumdestillation von E. Fischer und C. Harries (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2158. 1902). Um zu sehr geringen Drucken (weniger als 1 mm) gelangen zu können bei Anwendung grosser Gefässe, benutzten die Verff. eine mechanische Luftpumpe, die durch einen Motor getrieben wurde; eine mit flüssiger Luft beschickte Vorlage kondensierte etwa auftretende gasförmige Produkte.

H. Freundlich.

---

189. Über das Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure von E. Wedekind (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2267. 1902). Während Salzsäure durch Carosches Reagens zu Chlor oxydiert wird, gelingt es nicht, auf diese Weise Fluor aus Fluorwasserstoff zu erhalten. *H. Freundlich.*

Bücherschau.

J. W. Gibbs, Diagrammes et Surfaces thermodynamiques. Traduction de M. G. Roy, avec une introduction de M. B. Brunhes. 86 S. „Scientia" Nr. 22. C. Naud, Paris 1903. Preis 2 fr.

Den französischen Forschern wird die vorliegende Übersetzung der wohlbekannten Arbeiten von Willard Gibbs (die den ersten Teil der deutschen Aus-

gabe der „Thermodynamischen Studien“ dieses genialen Forschers bilden) sehr willkommen sein. Ist doch bei weitem noch nicht alles dem allgemeinen Gebrauche zugänglich gemacht, was jene unerschöpflichen Forschungen an wertvollem und unmittelbar verwendbarem Material bieten. Die vorausgeschickte Einleitung von B. Brunhes erleichtert sehr das Eindringen in die äusserst konzis geschriebenen Arbeiten. *W. O.*

Arteigenheit und Assimilation von F. Hamburger. 73 S. Hamburg und Wien, F. Deuticke 1903. Preis M. 1.50.

Auf Grund der in neuerer Zeit ermittelten und vielfach bestätigten Tatsache, dass die in die Blutbahn gebrachten Gewebssäfte fremder Tiere daselbst „Antikörper“ erzeugen, welche auf jene Flüssigkeiten fällend, lösend, agglutinierend oder sonst irgend wie physiologisch unwirksam machend einwirken, ist zunächst zu schliessen, dass die Bestandteile jener Säfte, insbesondere die Eiweissstoffe bei verschiedenen Spezies chemisch verschieden sind, wenn auch die üblichen Gruppenreagenzien auf Eiweiss keine Unterschiede erkennen lassen. Es ist somit jede Tierspezies durch eine nur ihr zukommende chemische Eigentümlichkeit gekennzeichnet, welche ausserdem so gut wie allen ihren Gewebsbestandteilen zukommt, und welche verursacht, dass diese Stoffe einer andern Spezies gegenüber als Reiz, bzw. Gift wirken. Da die Nahrung im allgemeinen aus fremden Stoffen besteht, so kommt dem Verdauungsapparat die Fähigkeit zu, das fremde Eiweiss nicht nur wie bekannt in einfache Bestandteile zu zerlegen, sondern nach der Auffassung des Verf. die weitere, Eiweiss der spezifischen Art hieraus wieder zu bilden, so dass den übrigen Zellen des Organismus bereits arteigenes oder assimiliertes Eiweiss zugeführt wird. „Diese Kraft, fremde Stickstoffverbindungen artgleich zu machen ... kommt nur Lebenden zu und ist geradezu das Hauptcharakteristikum der organischen Welt gegenüber der anorganischen.“

Es ist unmittelbar ersichtlich, welche Bedeutung diese Auffassung von der chemischen Spezifität auch für die Frage der Fortpflanzung und Vererbung hat.

Das „Spezifische“ denkt sich der Verf. in üblicher Weise als einen „Atomkomplex“, wenn er auch ersichtlicherweise bereits auf die Bedenklichkeit einer solchen hypothetischen Annahme aufmerksam geworden ist. Vorsichtiger wird es sein, zunächst nicht über das Experimentelle hinauszugehen und von einer bestimmten chemischen Eigentümlichkeit zu sprechen. Dass der fragliche Faktor als ein chemischer anzusprechen ist, darf als experimentell belegt angesehen werden.

Diese Andeutungen werden genügen, um auf die Bedeutung der in dem Werkchen vorgetragenen Gedanken aufmerksam zu machen. *W. O.*

Joseph Black, M. D. A Discourse by Sir W. Ramsay. 26 S. Glasgow, J. Mac Lehose & Sons 1904.

Die dreifache Aufgabe, den Mann, sein Werk und seine Zeit so zu schildern, dass ein jedes zum andern passt, hat der berühmte Verf. dieser Lebensskizze seines grossen engern Landsmannes meisterhaft gelöst. In der Freude, den genialen Chemiker und seine Arbeit in einem kongenialen Geiste sich spiegeln zu sehen, wird man letzterm oder seinem Setzer auch verzeihen, dass Seite 25, Anmerkung, Schule statt Scheele steht. *W. O.*

Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle von H. Becker (Monographien über angewandte Elektrochemie IX). IV + 135 S. Halle a./S., W. Knapp 1903. Preis M. 6.—.

Das Buch behandelt: chemische Methoden zur Gewinnung der Alkalimetalle; elektrochemische Methoden; elektrothermische Methoden; Versuche und Apparate für Laboratorien. Es wird im wesentlichen über die vorhandene Patentliteratur berichtet, wobei der Verf. kritische Bemerkungen in mässigem Umfange und in sachlichem Tone einstreut. Als Zeugnis für die enorme Kluft, welche zwischen einem Laboratoriumsversuche und einem technischen Verfahren zu bestehen pflegt, sind die hier zusammengestellten Nachrichten über die entsprechende Bearbeitung der bald ein Jahrhundert alten Entdeckung Davys auch von allgemeinem Interesse. *W. O.*

Über den Anfangsunterricht in der Chemie von J. Wagner. 37 S. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. 1.20.

An der Leipziger Universität befindet sich seit einer Reihe von Jahren eine Ausbildungsstätte für künftige Chemielehrer an den mittlern Schulen, die von einer Abteilung des „analytischen Saales" sich stetig zu einem selbständigen Institut entwickelt hat, das nur noch äusserlich dem physikalisch-chemischen Institut, an dem es entstanden war, angegliedert geblieben ist. Ebenso hat der Leiter dieses Instituts alle Schritte vom Assistenten bis zum etatmässigen a. o. Professor mit dem Lehrauftrage für die Pädagogik der Chemie zurückgelegt. Die vorliegende, durch einen Zufall leider recht verspätet angezeigte Schrift enthält eine Ausarbeitung der Antrittsvorlesung, mit welcher der Leiter und Träger dieser Entwicklung sein offizielles Lehramt angetreten hat, nachdem er es seit langem sozusagen versuchsweise verwaltet hatte.

Der Inhalt verbreitet sich über die bisherigen Bestrebungen zur Ausgestaltung des chemischen Unterrichts, die jetzt üblichen Unterrichtsverfahren, neue Gesichtspunkte für ein Unterrichtsverfahren im Anschluss an die geschichtliche Entwicklung der Chemie und die Bedeutung der letztern für die Stellung der Chemie im Gesamtunterricht.

Seit einiger Zeit mehren sich die Stimmen, welche für eine zeitgemässe Umgestaltung des Unterrichts in der Chemie auch an den Hochschulen sich vernehmen lassen. Muss doch zugestanden werden, dass ein halbes Jahrhundert lang seit seiner Organisation durch Liebig insbesondere der Laboratoriumsunterricht keine wesentliche Änderung erfahren hat, und dass zweifellos die inzwischen erfolgte Umgestaltung der chemischen Wissenschaft auch ihren Einfluss auf den Unterricht wird üben müssen. Nur ist zu bedenken, dass soeben die Wissenschaft durch das Aufblühen der allgemeinen Chemie selbst eine erhebliche Umgestaltung erfährt, und dass diese Umwandlung erst einigermassen gesichert sein muss, ehe die allgemeine Wandlung im Unterricht ausführbar sein wird. Bis dahin mag die Zeit nutzbar durch Versuche ausgefüllt werden, welche ja bereits von mancher Seite angestellt werden, und welche dann die erforderlichen Erfahrungen für die Allgemeinheit ergeben werden. Es ist wohltuend, zu sehen, dass die allgemeine Chemie auch in dem vom Verf. aufgestellten Programm des ersten elementaren Unterrichts eine Hauptrolle spielt, wie denn die kleine Schrift eine grosse Anzahl höchst beachtenswerter Ansichten und Erwägungen enthält. *W. O.*

Zur Frage der Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht, ein Beitrag zur primären Entstehung optisch-aktiver Substanz.

Von

A. Byk.

(Aus dem Photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

(Mit 16 Figuren im Text.)

Allgemeiner Teil.

In vorliegender Arbeit soll versucht werden, auf einem indirekten, aber experimentellen Wege nachzuweisen, dass es möglich ist, Razemverbindungen durch ein rein physikalisches Mittel, das zirkular polarisierte Licht, zu spalten. Es soll dann, unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit, gezeigt werden, dass auf der vom Sonnenlicht bestrahlten Erdoberfläche die Bedingungen realisiert sind, unter denen primär aktive Substanz bestimmten Vorzeichens im Überschuss aus inaktivem Material ohne Mitwirkung bereits vorhandener aktiver Körper oder lebender Organismen entstehen kann.

Das Interesse an der Aufgabe.

Durch die Untersuchungen von Pasteur und van't Hoff ist aus der grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen eine Klasse mit ganz eigentümlichen Eigenschaften, die der optisch aktiven Verbindungen, hervorgehoben worden. Bekanntlich ist es nun im allgemeinen nicht möglich, optisch aktive Verbindungen von bestimmtem Vorzeichen der Asymmetrie nach den gewöhnlichen Methoden der organischen Synthese herzustellen, sondern es entstehen dabei im allgemeinen stets beide Komponenten in gleicher Menge. Da uns aber die Natur diese Körper in der grossen Mehrzahl der Fälle nur in einer Form liefert, und da gerade die physiologisch wichtigsten Verbindungen zu ihnen gehören, so ist die künstliche Herstellung einseitig asymmetrischer Verbindungen ein wichtiges Problem der biologischen Chemie geworden.

Die Aufgabe zerfällt in zwei Teilaufgaben, eine ontogenetische und eine phylogenetische. Man kann nämlich erstens in ontogenetischer Hinsicht fragen: Wie kommt in der Einzelpflanze unter der Wirkung der bereits darin vorhandenen optisch aktiven Körper die Bildung z. B. der *d*-Glukose aus inaktiver Kohlensäure zustande? Eine Antwort auf diese Frage und eine experimentelle Annäherung an die in der Natur obwaltenden Verhältnisse wollen die Versuche über „asymmetrische Synthese" von Cohen und Whiteley[1]), Kipping[2]), E. Fischer[3]) und Marckwald[4]) geben. Zweitens erhebt sich das phylogenetische Problem: Wie kann in einer Welt, in der optisch aktive Verbindungen noch nicht vorhanden sind, eine auch im ganzen asymmetrische Flora und Fauna entstehen[5])?

Dass dieses Problem zur Zeit nicht gelöst ist, dass insbesondere die gelegentlich hierfür herangezogene Pasteursche Methode der spontanen Spaltung nicht gestattet, die Frage befriedigend zu beantworten, soll später dargelegt werden. Es mögen zunächst nur zwei diesbezügliche Äusserungen von E. Fischer und Landolt angeführt werden. Fischer[6]) sagt: „Selbstverständlich ist aber damit (der asymmetrischen Synthese) noch keineswegs die weitere Frage gelöst, warum die Natur auch nicht das chemische Spiegelbild der bestehenden Flora und Fauna geschaffen hat, da doch ursprünglich dafür nach unserm Ermessen die Bedingungen die gleichen sein mussten." Landolt[7]) meint: „Auf welche

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1901, 1305.

[2]) Proc. of the Chem. Soc. 1900, 226.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2575 (1903). — Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 87 (1898).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 349 (1904).

[5]) Hierbei ist es zunächst gleichgültig, ob diese Entstehung eine „analytische" oder „synthetische" im Sinne E. Fischers (Ber. d. d chem. Ges. **36**, 2575) und Marckwalds (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 349) ist, d. h. ob man das fertige Razemgemisch an einer Komponente anreichert, oder ob von vornherein nur eine optisch-aktive Form erzeugt wird. Unter den bisher als denkbar erwogenen Methoden zur primären Darstellung einseitig aktiver Substanzen finden sich solche der einen und der andern Art. So hat z. B. Cotton (Ann. Chim. Phys. (7) **8**, 373. 1896) die Möglichkeit erwogen, Razemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht bezüglich jeder ihrer Komponenten in ungleich starker Weise anzugreifen; le Bel (siehe Cotton, loc. cit.) hat vorgeschlagen, Synthesen aktiver Substanzen im zirkular-polarisierten Licht zu vollziehen. Für die Lösung der hier in Frage stehenden Aufgabe wären beide Methoden zunächst von gleichem Wert.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3232 (1894)

[7]) Das optische Drehungsvermögen usw. (2. Auflage), S. 117. Vieweg, Braunschweig 1898.

Weise die erste aktive Substanz in der Pflanzenzelle entsteht, bleibt freilich unaufgeklärt."

In der Tat bietet diese Frage eine ganz eigentümliche Schwierigkeit, die zugleich das Interesse an ihrer Beantwortung erhöht. Während es nämlich durchaus begreiflich erscheint, dass eine bereits vorhandene aktive Substanz bei Zwischenreaktionen einen richtenden Einfluss ausüben kann und so die Entstehung einer bestimmten Form begünstigt, ist es prinzipiell unverständlich, wie ohne das Eingreifen eigentümlicher asymmetrischer Kräfte eine im ganzen einseitig optisch aktive Organismenwelt entstehen kann. Von einer verschiedenen Wirkung derartiger Kräfte auf die beiden Formen — man hat dabei an den Magnetismus und das zirkular polarisierte Licht gedacht — ist aber experimentell nichts bekannt.

Pasteur sah denn auch von seinem vitalistischen Standpunkt aus in dem Auftreten asymmetrischer Substanzen eine besondere Eigentümlichkeit des Lebens, von der keine Brücke zur anorganischen Natur führt. Er sagt darüber[1]): „Die künstlichen Körper haben keine molekulare Asymmetrie, und ich wüsste keinen tiefer gehenden Unterschied zwischen den Körpern, die unter dem Einfluss des Lebens entstehen, und den andern als gerade diesen." Er bezeichnet[2]) die Asymmetrie als „dieses wichtige Merkmal, welches vielleicht die einzige streng abgegrenzte Scheidewand bildet, welche man heute zwischen der Chemie der toten und der lebenden Natur ziehen kann." Das Problem, ob asymmetrische Verbindungen einmal aus symmetrischen entstanden sein können, oder ob sie von jeher gewesen sind, ist demnach ein Teilproblem desjenigen der sog. generatio aequivoca. Denn die Frage, ob das Leben jemals entstanden oder von jeher gewesen ist, ist keine andere als die, ob die Gesamtheit aller derjenigen Eigentümlichkeiten, die wir an der lebenden Substanz wahrnehmen, mit den Mitteln der toten Natur herzustellen sind oder nicht. Wie durch Wöhlers künstliche Darstellung des Harnstoffs ein Argument gegen den Vitalismus geschaffen worden ist, so würde durch die künstliche Herstellung einer einseitig optisch-aktiven Substanz im Überschuss eine neue Etappe auf dem Wege des Zusammenschlusses der organischen und anorganischen Natur erreicht werden. Die Lösung gerade dieser Teilaufgabe der generatio aequivoca wäre um so interessanter, als die merkwürdige Willkür, die in dem Auftreten einer Flora und Fauna von bestimmten Vorzeichen der Ge-

[1]) Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen: Ostwalds Klassiker der exakten Wissensch. Nr. 28, S. 23.

[2]) Loc. cit. S. 33.

samtasymmetrie zu liegen scheint, von den Vertretern des Vitalismus geradezu mit der eigenartigsten Besonderheit des Lebens, dem, sei es nun in Wahrheit oder nur scheinbar, freien Willen, in Verbindung gesetzt worden ist[1]).

Frühere Lösungsversuche der gestellten Aufgabe.

Es hat denn auch nicht an Versuchen gefehlt, die Entstehung der einseitigen Asymmetrie auf Grund experimenteller Tatsachen verständlich zu machen. Man hat dabei einerseits an die bekannte Pasteursche Methode der spontanen Spaltung der Razemate durch Kristallisation innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls angeknüpft. Anderseits sind, freilich vergebliche, Versuche gemacht worden, experimentell rein physikalische asymmetrische Einflüsse aufzufinden, die die Bildung oder Zerstörung einer aktiven Form begünstigen. Der erste Gesichtspunkt ist ausführlich in einer Kontroverse erörtert worden, die zwischen Japp, Clement O. Bartrum, Fitzgerald, Errera, Kipping und Pope in der „Nature"[2]) stattfand, deren Resultate dann von Ulpiani und Condelli[3]) zusammengefasst wurden. Der Ursprung der Asymmetrie wird hier darin gesucht, dass aus einem aus inaktiver Lösung entstehenden Kristallhaufen, der ja die Kristalle der beiden Enantiomorphen in getrenntem Zustande enthalten kann, etwa durch Winde zufällig ein Überschuss der Kristalle der einen Art fortgeführt werden könnte; wenn dann nun die fortgeführten Kristalle durch Temperatureinflüsse oder sonstwie zerstört würden, so hätte man auf Erden im ganzen einen Überschuss der einen Form, der sich dann weiter etwa durch „asymmetrische Synthese" fortgepflanzt und vermehrt haben könnte. Hiergegen ist wohl mit Recht eingewandt worden, dass auf der grossen Fläche der Erde und während der langen Zeiten, die möglicherweise vergehen müssten, damit sich aus so kleinen Anfängen die grossartige Asymmetrie der heutigen Flora und Fauna entwickeln könnte, sich ein solcher Prozess sehr oft abgespielt haben dürfte; dann sei aber zunächst kein Grund dafür abzusehen, warum dabei nicht im ganzen ebenso oft ein Überschuss der einen wie der andern Form entstanden sein sollte; man könnte bei dieser Entstehungsweise allenfalls eine Pseudorazemie der gesamten Flora und Fauna erwarten, wobei zu jeder Pflanzen- und Tierform ihr chemisches Spiegelbild vorkommen würde, nicht aber die tatsächlich beobachtete einseitige Asymmetrie. Die ganze Erklärung wird daher wohl als eine blosse Verlegenheitshypothese angesehen werden müssen.

[1]) Siehe bei Ulpiani und Condelli, Gazz. chim. **30**, I, 364 (1900).
[2]) Nature 58 und 59 (1898 und 1899). [3]) Loc. cit.

Wäre man dagegen imstande nachzuweisen, dass irgend ein rein physikalischer asymmetrischer Einfluss kosmischen Charakters, der an den verschiedenen Orten der Erdoberfläche und dauernd in demselben Sinne vorhanden ist, auf die Bildung oder Zersetzung zweier optischer Antipoden verschieden einwirkt, so wäre dadurch die bestehende Gesamtasymmetrie wohl verständlich. So hat man denn mehrfach, wenn auch vergeblich, nach asymmetrischen chemischen Einflüssen asymmetrischer physikalischer Kraftfelder gesucht. Schon Pasteur[1]) erzählt, er habe sich zu diesem Zweck mächtige Elektromagnete bauen lassen. Le Bel[2]) hat vorgeschlagen, Synthesen von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoffatom im zirkular polarisierten Lichte vorzunehmen, und van't Hoff[3]) sagt: „Höchst wahrscheinlich wird sich direkte Bildung aktiver Körper bei Umwandlungen zeigen, die durch die Wirkung des rechts- oder linkszirkular polarisierten Lichtes stattfinden."

Näher beschriebene Versuche liegen von Boyd[4]), J. Meyer[5]) und Cotton[6]) vor. Boyd stellte im Magnetfelde das konstitutionell asymmetrische Stilbenbromid durch Addition von Brom an Stilben dar und reduzierte Benzoylameisensäure zu Mandelsäure, die bekanntlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Er hoffte, dass sich in diesem Fall eines der beiden Enantiomorphen in überwiegender Menge bilden würde; doch erwiesen sich die Produkte als inaktiv. J. Meyer macht darauf aufmerksam, dass ein Magnetfeld noch gewisse Symmetrieelemente enthalte; er suchte ihm daher dieselben zu nehmen, indem er durch das im Magnetfelde befindliche Reaktionsgefäss zugleich einen linear polarisierten Lichtstrahl hindurchtreten liess, der dabei die magnetische Drehung der Polarisationsebene erlitt. Aber auch er bekam aus Benzoylameisensäure nur inaktive Mandelsäure. Endlich hat Cotton versucht, die beiden Komponenten einer lichtempfindlichen Lösung von traubensaurem Kupferalkali durch zirkular polarisiertes Licht ungleich stark anzugreifen; doch auch ihm gelang es nicht, ein aktives Reaktionsprodukt zu erhalten.

Nach diesen Misserfolgen wird man wohl berechtigt sein, zunächst einmal zu fragen, welche Forderungen denn eigentlich von vornherein

---

[1]) Revue scientifique (3) 7, 3 (1884).

[2]) Siehe Cotton, loc. cit. S. 373.

[3]) Lagerung der Atome im Raume (2. Aufl.) S. 30. Vieweg, Braunschweig 1894.

[4]) Inaug.-Dissert. Heidelberg 1896.

[5]) Über asymmetrische Synthese. Vortrag, gehalten in der Schles. Ges. für Vaterländ. Kultur. Naturw. Sektion. — Referat, Chemiker-Zeitung 1904, I, 41.

[6]) Cotton, loc. cit. S. 373.

an ein derartiges asymmetrisch-physikalisches Feld gestellt werden müssen, und wie weit diese bei den beschriebenen Versuchsanordnungen erfüllt sind.

Zunächst ist klar, dass das betreffende Kraftfeld asymmetrisch sein muss, d. h. dass es sich mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lassen darf. Dass dieser Punkt, trotzdem sich die Sache scheinbar von selbst versteht, doch eine genauere Behandlung erfordert, beweist schon der von Meyer gegen Boyd erhobene Einwurf. Wir wollen uns am Beispiel eines Magnetfeldes klar machen, was diese Forderung in unserm Sinne bedeutet. Ein magnetisches Kraftfeld ist bekanntlich an jedem Punkte charakterisiert durch die Dichte und Richtung seiner Kraftlinien, deren Verlauf in der in Fig. 1 oben angedeuteten Weise dargestellt zu werden pflegt. Bei dieser Darstellung ist indes aus Symmetriegründen keine Ursache dafür abzusehen, warum ein linear polarisierter

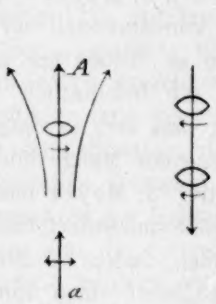


Fig. 1.

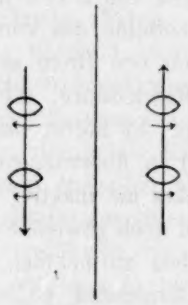


Fig. 2.

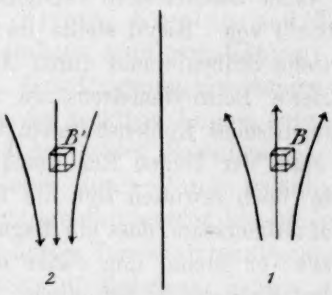


Fig. 3.

Lichtstrahl a, der etwa mit der Kraftlinie A parallel verläuft, und dessen Polarisationsebene mit der Ebene des Papiers zusammenfällt, in einem bestimmten Sinne um die Richtung des Lichtstrahles als Achse gedreht werden sollte; und doch wird die Polarisationsebene für einen Beobachter, der der magnetischen Kraftlinie A entgegenblickt, in einem der Richtung des Uhrzeigers entgegengesetzten Sinne gedreht. Wir bekommen also hierbei von den Symmetrieverhältnissen der magnetischen Kraft keine zutreffende Vorstellung. Diese werden wir erst erhalten, wenn wir an jedem Punkte des Feldes an Stelle der Geraden, die dort die magnetische Kraftrichtung angibt, einen kleinen Kreis als Symbol des kleinen elektrischen Kreisstromes setzen, der das betreffende Magnetfeld erzeugen würde. Einem solchen Kreisstrom kommt eine ganz bestimmte Umdrehungsrichtung zu, und nun erscheint die Drehung der Polarisationsebene aus Symmetriegründen nicht mehr unverständlich. Für die Art und Weise, wie sich ein magnetisches Kraftfeld spiegelt,

ist also die Spiegelung dieser Kreise massgebend[1]). Hierbei wechselt natürlich in der in Fig. 2 dargestellten Weise jeder Kreis seine Umdrehungsrichtung, und da die Umdrehungsrichtung der Kreisströme einer bestimmten Richtung der magnetischen Kraftlinie zugeordnet ist, so dreht jedes Element der Kraftlinie und damit auch die ganze Kraftlinie ihre Richtung um[2]). Ein Magnetfeld wird, wie aus Fig. 3 erhellt, als Ganzes im allgemeinen nicht mehr mit seinem Spiegelbilde zur Deckung gebracht werden können.

Ist aber darum das Feld auch in dem von uns zu fordernden Sinne asymmetrisch? Eine chemische Reaktion hängt, soviel wir wissen, nur von dem Zustand des Reaktionsgemisches an dem betreffenden Orte selbst ab, nicht von dem Zustande desselben in einer nähern oder weitern Umgebung. So hängt etwa die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Medium an einem Orte von der Temperatur T nicht davon ab, ob in einer nähern oder entferntern Umgebung diese oder eine andere Temperatur herrscht, solange an dem betrachteten Punkte die Temperatur T nur konstant gehalten wird.

Was Boyd erwartet, ist, dass sich an einer bestimmten Stelle B seines Versuchsfeldes[3]) (der ätherischen Stilbenlösung) etwa ein Überschuss von *d*-Stilbenbromid bilden könnte. Dann müsste sich natürlich aus Symmetriegründen in einem Magnetfelde, dessen Kraftlinien der Anordnung 2, Fig. 3, entsprechen, ein ebenso grosser Überschuss von *l*-Stilbenbromid bilden. Sofern nun aber für den Verlauf der Bromierung nur der Zustand am Orte B, resp. B' selbst in Betracht kommt, ist es nötig, dass auch die Magnetfelder der Elementarvolumina B und B' so beschaffen sind, dass sie nicht zur Deckung gebracht werden können. Denn sonst wäre kein Grund für das verschiedenartige Verhalten der beiden einzusehen. Nun verlaufen die Kraftlinien in einem solchen Elementarvolumen notwendig alle parallel, geradlinig und an jeder Stelle in gleicher Dichte. Man sieht an Fig. 4, dass man einen solchen Elementarwürfel durch eine blosse Drehung stets mit seinem Spiegelbilde zur Deckung bringen kann. Demnach besitzt ein Magnet-

---

[1]) Das mag wohl der Grund sein, aus dem man ein verschiedenes Verhalten eines Magnetfeldes gegenüber einer rechts- und links-drehenden Substanz erwartete.

[2]) Dies folgt in der vektoriellen Auffassung der elektromagnetischen Erscheinungen einfacher daraus, dass die magnetische Kraft, wie man sich ausdrückt, ein Vektor zweiter Art ist, der sich bei Inversionen des Koordinatensystems wie ein mit Umlaufsinn versehenes Parallelogramm verhält (siehe z. B. Abraham, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften **4**, 14; Geometrische Grundbegriffe S. 9).

[3]) Siehe Fig. 3, 1,

feld als solches in der Tat garnicht die Asymmetrie, die wir für einen aussichtsvollen Versuch fordern müssen.

Wie steht es nun in dieser Beziehung mit dem Experimente von J. Meyer? Das physikalische Kraftfeld eines Volumenelementes ist bei seinen Versuchen charakterisiert durch eine Magnetkraftlinie A (Fig. 5), und einen linear polarisierten Lichtstrahl B von bestimmter Richtung und Intensität, dessen Polarisationsebene etwa die Ebene des Papiers sei. Dieses Volumenelement spiegelt sich in der in Fig. 5, 2 angedeuteten Weise. Da sich bei der Spiegelung der Winkel zwischen A und B ändert, so wird das gespiegelte Volumenelement mit dem ursprünglichen allerdings nicht mehr zur Deckung gebracht werden können. Aber es bleibt doch im höchsten Grade zweifelhaft, ob die beiden superponierten Felder, magnetische Kraftlinie und Lichtstrahl, die sehr wohl eines ohne das andere bestehen können, in hinreichend naher Beziehung zueinander stehen, um durch ihre Kombination den Gang einer chemischen Reaktion bei zwei Enantiomorphen verschieden zu beeinflussen. Für sich ist ja jedes der beiden durch A und B angedeuteten Elementarkraftfelder mit seinem Spiegelbild deckbar und deshalb für unsere Zwecke unbrauchbar.

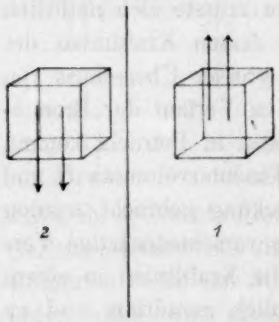


Fig. 4.

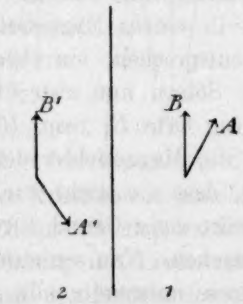


Fig. 5.

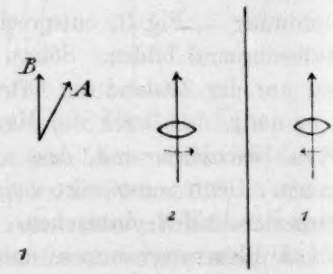


Fig. 6.

Bei dem Cottonschen Versuche besteht in einem Volumenelement eine einem zirkularen Lichtstrahl entsprechende Erregung. Diese wird in geometrischer Hinsicht ausser durch die Fortpflanzungsrichtung noch durch den Umlaufsinn der zirkularen Schwingung charakterisiert; die Spiegelung erfolgt in der in Fig. 6 angedeuteten Weise, wobei ein d- in einen l-zirkularen Strahl und umgekehrt verwandelt wird. Dass Gegenstand und Spiegelbild miteinander nicht deckbar sind, erhellt schon aus der Bemerkung, dass eben ein links- und rechtszirkularer Strahl physikalisch verschiedenartige Gebilde darstellen. Hier besteht nun zwischen den beiden geometrischen Charakteristiken des Feldes ein ausserordent-

lich viel innigerer Zusammenhang als im vorigen Fall. Hier handelt es sich um keine blosse Superposition; vielmehr sind transversale Bewegung des Ätherteilchens (in der elastischen Lichttheorie) und Fortpflanzung des Lichtes notwendig miteinander verbunden und können eines ohne das andere nicht existieren. Man darf hier also viel eher als bei Meyer eine verschiedenartige Wirkung eines solchen Gebildes auf die beiden Enantiomorphen erwarten. Überzeugender als diese Betrachtung ist es aber wohl, dass ein experimenteller Fall existiert, in welchem sich ein *d*- und *l*-Strahl in bezug auf eine physikalische Eigenschaft einem aktiven Körper gegenüber deutlich verschieden verhalten. Cotton[1]) hat nämlich an Fällen komplexer Tartrate nachgewiesen, dass in optisch aktiven gefärbten Flüssigkeiten die optische Absorption eines *d*- und *l*-Strahles eine verschiedene ist. In bezug auf die Frage also, ob dem Felde qualitativ ein asymmetrischer Charakter zukommt, ist von allen drei Fällen in dem Cottonschen die Sachlage bei weitem am günstigsten.

Neben dieser qualitativen Forderung ist nun weiterhin noch eine solche von quantitativer Art zu stellen. Die zitierten Versuche beruhen alle auf der Vorstellung, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Enantiomorphen durch einen asymmetrischen Einfluss in ungleich starker Weise modifiziert werden. Solange der betreffende asymmetrische Einfluss nicht wirkt, also im Dunkeln, resp. in einem nicht magnetischen Felde, sind offenbar aus Symmetriegründen die Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich beider Stereomeren die gleichen. Lässt man nun sich die Reaktion im Licht und Magnetfelde vollziehen, so würde die Reaktionsgeschwindigkeit für die Rechts- und Linksform möglicherweise eine verschiedene sein können[2]). Es ist aber klar, dass die Grösse dieser Verschiedenheit von der Ordnung der Änderung sein muss, die die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich desjenigen der Antipoden erfährt, dessen Reaktion am stärksten durch den asymmetrischen Einfluss affiziert wird. Es kommt also zunächst einmal darauf an, dass die absolute Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den betreffenden Einfluss eine solche von merkbarer Grössenordnung sei. Das ist aber in bezug auf den Magnetismus nach den theoretischen Auseinandersetzungen von Hemptinne[3]), sowie seinen und Schweitzers[4]) Versuchen schwerlich der Fall. Man darf daher nicht erwarten, in Feldern,

[1]) Loc. cit. S. 347.

[2]) Für reine Magnetfelder ist das nach dem Vorhergehenden sicher nicht der Fall.

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 669 (1900).

[4]) Physik. Zeitschr. **4**, 852 (1902 und 1903).

wo der Einfluss des Magnetismus mitspielt (Fälle von Boyd und J. Meyer), durch die möglichen Differenzen derartiger Einwirkungen Effekte zu erzielen. Günstiger ist die Sachlage bei der Einwirkung des zirkularen Lichtes. Dass überhaupt ein Einfluss des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet, ist eine durch jede aus der grossen Menge der photochemischen Reaktionen bestätigte Tatsache. Diese Versuche sind selbstverständlich im allgemeinen im natürlichen Lichte ausgeführt worden. Der chemische Einfluss linear polarisierten Lichtes ist von Sutherland[1]) nachgewiesen worden. Dass auch zirkular polarisiertes Licht einen solchen Effekt auszuüben vermag, erscheint selbstverständlich. Da diese Frage aber, wie es scheint, bisher noch nicht experimentell geprüft worden ist, so ist dies im experimentellen Teile noch besonders geschehen. Man kann also jedenfalls bei dieser Versuchsanordnung auch aus diesen Gründen eher einen Erfolg als bei Boyd und Meyer erwarten. Doch ein Effekt hat sich auch hier polarimetrisch nun einmal nicht nachweisen lassen, und wir haben zunächst keinen Anhalt für die Grössenordnung der Differenz der Wirkungen auf *d*- und *l*-Körper[2]). Da also auch in diesem theoretisch günstigsten Falle der direkte Nachweis misslungen ist, so wird man vor der Hand wohl auf einen solchen verzichten müssen.

Das „photochemische Absorptionsgesetz" als Grundlage eines indirekten experimentellen Nachweises.

Man braucht indes darum noch nicht überhaupt an einer experimentellen Lösung der Frage zu verzweifeln. Wenn kein direkter Nachweis möglich ist, so kann man doch vielleicht einen indirekten finden. Ist ja doch auch das andere biochemische Problem, das die molekulare Asymmetrie darbietet, das der asymmetrischen Synthese, zunächst nicht direkt gelöst worden; und doch ist nach E. Fischer der blosse Nachweis, dass der Aufbau kohlenstoffreicher Zucker durch die Cyanhydrinreaktion manchmal einseitig, d. h. im asymmetrischen Sinne vor sich geht, an sich geeignet, die hier bestehende Schwierigkeit prinzipiell zu beheben[3]). Es handelt sich also darum, auch in unserm Fall Erschei-

[1]) Phil. Mag. **19**, 52 (1841).

[2]) Einen solchen Anhalt könnte man vielleicht mit Hilfe des im folgenden auseinandergesetzten photochemischen Absorptionsgesetzes aus den Daten Cottons über die ungleiche, rein optische Absorption der *d*- und *l*-Form für zirkulares Licht (Seite 649) gewinnen. Hieraus würde sich ergeben, dass der Effekt voraussichtlich auch bei Anwendung der feinsten Hilfsmittel sich dem polarimetrischen Nachweis entziehen dürfte.

[3]) E. Fischer, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **26**, 87 (1898).

nungen aufzufinden, die dem Experimente leichter zugänglich sind als der vergeblich gesuchte polarimetrische Nachweis der Aktivierung eines Razemats und doch mit diesem in einem experimentell begründeten, naturgesetzlichen Zusammenhang stehen. Ein derartiges Verfahren ist in der physikalischen Chemie nichts Ungewöhnliches. Es sei nur daran erinnert, dass man zum Nachweis der Löslichkeit von ungewöhnlich schwer löslichen Körpern, wie Baryumsulfat, die Leitfähigkeit benutzt, und dass man kleine chemische Verschiedenheiten von Stücken desselben Metalls, etwa Silber, durch das Auftreten einer elektromotorischen Kraft in einer Kette des Typus $Ag \mid AgNO_3$-Lösung $\mid Ag$ nachweist.

Wir wollen dabei an den Fall anknüpfen, der nach den vorhergehenden Betrachtungen die besten Aussichten bietet, an den photochemischen Einfluss zirkular polarisierten Lichtes. Wir haben also einen indirekten Nachweis dafür zu suchen, dass irgend ein lichtempfindliches Razemat oder Pseudorazemat durch zirkular polarisiertes Licht einsinnig affiziert wird. Eine solche Spaltung eines Razemats wäre im Sinne der bereits angeführten Einteilung von Fischer[1]) eine analytische. Für die Methodik des Beweisganges können wir uns an der analytischen Chemie orientieren. Will etwa der Chemiker eine Methode zur Trennung zweier Metalle ausarbeiten, so wird er dabei nicht so vorgehen, dass er unmittelbar ein Gemisch von Salzen der beiden mit Reagenzien behandelt und zusieht, ob vielleicht irgend ein solches eine Trennung der beiden herbeiführt; er wird vielmehr zunächst die Eigenschaften eines jeden Metalles für sich studieren; dann erst wird man mit Sicherheit an die Ausarbeitung einer eigentlichen Trennungsmethode gehen können. Ebenso erscheint es zweckmässig, zuvörderst die fraglichen Eigenschaften der beiden Enantiomorphen einzeln festzustellen. Man wird also zunächst fragen, ob die beiden Antipoden gegenüber zirkularem Lichte eine verschiedene photochemische Empfindlichkeit besitzen. Ich habe denn auch in dieser Richtung Versuche angestellt, über die näher im experimentellen Teil berichtet werden soll. Es wurden die Empfindlichkeiten von *d*- und *l*-weinsaurem Silber im zirkularen Lichte oder vielmehr, was aus Symmetriegründen auf dasselbe hinauskommt, aber experimentell einfacher ist, die Empfindlichkeiten von *d*-weinsaurem Silber in *d*- und *l*-zirkularem Licht miteinander verglichen. Diese Vergleichung wurde unter spektraler Zerlegung für die einzelnen Spektralgebiete getrennt vorgenommen. Ferner wurden Halogensilber-Kollodiumemulsionsplatten, die mit Hilfe des ja optisch-

[1]) Siehe S. 642 dieser Abhandlung.

aktiven Chlorophylls rotempfindlich gemacht waren, ebenfalls in *d*- und *l*-zirkularem Licht spektral untersucht. Es geschah dies besonders mit Rücksicht darauf, dass das Chlorophyll bei dem photochemischen Prozess, während dessen sich in der Pflanze die asymmetrische Synthese vollzieht, höchstwahrscheinlich die Rolle eines photochemischen Sensibilisators spielt. Ein Unterschied der Empfindlichkeit konnte mit den angewandten Hilfsmitteln in keinem der beiden Fälle konstatiert werden. Doch erscheint es wohl vom Standpunkt der molekularen Asymmetrie berechtigt, die hierbei obwaltenden Verhältnisse einmal experimentell zu prüfen.

Eine Antwort auf unsere eigentliche Frage vermögen indes diese Versuche nicht zu geben. Wir müssen uns deshalb unserm Plan gemäss nach Erscheinungen umsehen, welche mit der photochemischen Empfindlichkeit in einem experimentell festgelegten Zusammenhange stehen. Die photochemische Empfindlichkeit eines Körpers in ihrer spektralen Verteilung lässt sich graphisch nach Art der Fig. 7 darstellen.

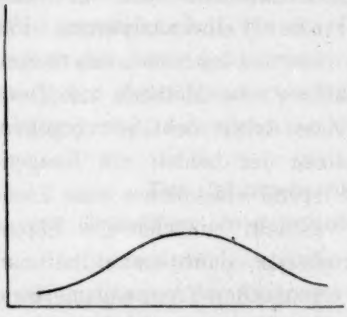


Fig. 7.

Dabei sind die Wellenlängen als Abszissen, die zu den betreffenden Wellenlängen gehörigen Empfindlichkeiten als Ordinaten gewählt. Die Empfindlichkeit kann etwa bei silberhaltigen Platten durch die Menge des in der Zeiteinheit vom Lichte einer bestimmten Normalintensität ausgeschiedenen Silbers oder der dadurch erzielten Schwärzung bemessen werden. Zu jeder lichtempfindlichen chemischen Verbindung gehört ein solches „Empfindlichkeitsspektrum“ und ist für dieselbe charakteristisch wie etwa eine Dampfdruckkurve für irgend einen einheitlichen Körper. Der Verlauf solcher Kurven, z. B. die Zusammengehörigkeit gewisser Abszissen- und Ordinatenwerte, geben uns für jedes chemische Individuum charakteristische Naturkonstanten. Eine solche ist z. B. auf der Dampfdruckkurve derjenige Wert der Temperaturabszisse, der zu der Druckordinate 760 mm gehört; es ist nichts anderes als der Siedepunkt der betreffenden Substanz bei Atmosphärendruck.

Nun hat sich aber nach dem Vorhergehenden in den untersuchten Fällen mit dem Spektrographen kein Unterschied der Empfindlichkeitsspektren für *d*- und *l*-Körper im zirkularen Licht nachweisen lassen, weder im Werte der einzelnen Ordinaten, noch in der Lage der Maxima und Minima. Unsere Aufgabe kommt nun darauf hinaus, diese Natur-

konstanten durch andere, experimentell damit verknüpfte, für den betreffenden Körper charakteristische, aber der Beobachtung mit grösserer Schärfe zugängliche zu ersetzen.

Wir kennen eine Erscheinung, die mit der photochemischen Empfindlichkeit im Zusammenhang steht; das ist die rein optische Absorption, deren Verlauf wir in analoger Weise durch ein „Absorptionsspektrum" darstellen, als dessen Abszissen wir wieder die Wellenlängen, und als dessen Ordinaten wir etwa die Absorptionsindizes wählen. Die Beziehungen, die zwischen beiden Spektren für ein und denselben Körper bestehen, sind uns nicht in ihrem ganzen Umfange bekannt. Sicher findet kein vollständiger Parallelismus zwischen optischer Absorption und photochemischer Wirkung statt. Denn wir kennen genug intensiv gefärbte Körper, die sich im Laufe von Jahrtausenden kaum merklich am Lichte verändert haben. Aber was wir wissen, ist, dass ohne optische Absorption eine photochemische Wirkung nicht stattfindet[1]). Weiter kennen wir eine sehr einfache Beziehung zwischen dem Maximum der optischen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit für ein und denselben Körper. Die Maxima liegen nämlich bei derselben Wellenlänge. Diese Beziehung, die auch von vornherein plausibel erscheint, wenn man bedenkt, dass das absorbierte Licht die Quelle der im photochemischen Prozess geleisteten Arbeit ist, wird als „photochemisches Absorptionsgesetz" bezeichnet.

Es möge kurz auf das hierzu vorliegende Material eingegangen werden. Draper[2]) hat für Daguerreplatten, Schultz-Sellack[3]) für die drei Silberhalogenide nachgewiesen, dass nur diejenigen Strahlen chemisch auf den betreffenden Körper wirken, die von ihm optisch absorbiert werden. Bunsen und Roscoe[4]) haben dann weiterhin festgestellt, dass die photochemische Wirkung zugleich mit der Grösse der optischen Absorption wächst, indem sie für Chlorknallgas bei verschiedenen Lichtquellen die chemischen und optischen Extinktionskoeffizienten bestimmten. Eine genauere Prüfung der erwähnten Beziehung zugleich an einem umfangreichern Tatsachenmaterial wurde erst durch H. W. Vogels[5]) Entdeckung der sogenannten Farbensensibilisatoren möglich und ist dann hauptsächlich von Eder[6]) durchgeführt worden.

---

[1]) Vogel, Handbuch der Photogr. I. Photochemie (4. Aufl.), S. 58. Berlin R. Oppenheim 1890.

[2]) Phil. Mag. (4) **44**, 432. [3]) Pogg. Ann. **143**, 163.

[4]) Pogg. Ann. **101**, 262. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1302 (1873).

[6]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, mathem.-naturw. Klasse **90**, 1097 (1885); **92**, 1346 (1885); **94**, 75 (1886).

Vogel fand, dass man Bromsilberplatten eine Lichtempfindlichkeit auch für langwellige Strahlen erteilen könne, wenn man sie mit gewissen Farbstoffen anfärbt, und zwar stellte sich heraus, dass die mit den Farbstoffen empfindlich gemachten Platten ein Maximum der Sensibilisierung (so nennt man die so erzielte Lichtempfindlichkeit) etwa an derjenigen Stelle des Spektrums besitzen, wo die Farbstofflösung optisch am stärksten absorbiert. Man konnte hier die Frage einer genauern Prüfung unterziehen, da man leicht die Absorptionsspektren der Farbstofflösungen und die Sensibilisierungsspektren der angefärbten Bromsilberplatten aufnehmen kann, während die analoge Bestimmung in den früher erwähnten Fällen grössere Schwierigkeiten bietet. Hierbei stellte sich heraus, dass das Maximum der Absorption, die Mitte eines Absorptionsstreifens, und das Maximum der Sensibilisierung, die Mitte eines Sensibilisierungsstreifens, im allgemeinen nicht genau zusammenfallen, sondern dass das Sensibilisierungsmaximum, trotzdem es einen deutlichen Zusammenhang mit dem andern zeigt, doch um ein bestimmtes Stück von im allgemeinen etwa 20 $\mu\mu$ Wellenlänge nach Rot hin verschoben erscheint. Eder[1]) erklärte diese Abweichungen durch die sogenannte Kundtsche Regel, nach welcher der Farbstoff in der Bromsilberplatte, einem Medium von höherer Dichte, selbst eine Verschiebung seiner optischen Absorption gegen das rote Ende des Spektrums hin erleidet. Er konnte[2]) in der Tat nachweisen, dass das Absorptionsmaximum des mit Eosin gefärbten Bromsilbers gegenüber dem einer alkoholischen Eosinlösung nach Rot verschoben ist und genau mit dem Sensibilisierungsmaximum einer mit Eosin sensibilisierten Bromsilberplatte zusammenfällt. Es liess sich also zeigen, dass, wenn man nur das Absorptionsspektrum genau desjenigen Körpers betrachtet, der wirklich die photochemische Veränderung erleidet, man eine genaue Übereinstimmung von Absorptions- und Sensibilisierungsmaximum erhält.

Eders Nachweis der Gültigkeit des photochemischen Absorptionsgesetzes ist mit natürlichem Lichte durchgeführt worden. Er wird aber auch für zirkulares Licht gelten, wenn man zeigt, dass einerseits das Absorptionsspektrum eines Körpers für natürliches und zirkulares Licht, anderseits die Empfindlichkeitsspektren für diese beiden Lichtarten im allgemeinen nicht so stark voneinander abweichen, dass man diesem Unterschied beim Ausmessen von Spektrogrammen mit Sicherheit erkennen könnte[3]). Dieser Nachweis soll im experimentellen Teile geführt

[1]) Loc. cit. **92**, 1369.

[2]) Loc. cit. **92**, 1367.

[3]) Dass ein solcher Unterschied jedenfalls nur klein ist, geht schon daraus her-

werden. Wir können also das photochemische Absorptionsgesetz unbedenklich auch für zirkulares Licht anwenden, d. h. wir können sagen: Das Maximum der optischen Absorption eines zirkularen Lichtstrahles von bestimmtem Vorzeichen durch einen beliebigen lichtempfindlichen Körper und das Maximum der Lichtempfindlichkeit eben dieses Körpers für zirkulares Licht des betreffenden Vorzeichens stimmen so genau miteinander überein, als es die angewandte Methode zu prüfen gestattet. (Die Wellenlängen sind von Eder[1]) etwa bis auf 1 $\mu\mu$ genau angegeben.) Wir werden es weiter für sehr wahrscheinlich halten, dass dieses Gesetz, das anschaulich plausibel ist, und das sich, soweit man es überhaupt prüfen kann, bestätigt, absolut genau ist, d. h. dass die Differenz der Absorptions- und Empfindlichkeitsmaxima für ein und denselben Körper kleiner ist als jeder beliebige Bruchteil eines $\mu\mu$. Es mag gleich bemerkt werden, dass diese Annahme für unsern spätern Beweisgang indes durchaus nicht notwendig ist.

Wir fragen nun: Wenn wir für zwei lichtempfindliche Antipoden nachweisen können, dass die Maxima ihrer optischen Absorption voneinander verschieden sind, dürfen wir dann daraus schliessen, dass sich auch die Maxima der Lichtempfindlichkeit voneinander unterscheiden? Diese Frage ist unbedingt zu bejahen, wenn die Differenz der Maxima der optischen Absorption grösser ist als die Fehlergrenze bei den Ederschen Versuchen, also wesentlich grösser als 1 $\mu\mu$. In diesem Falle wäre aber eine solche Schlussweise überflüssig, weil man dann eben den Unterschied der Empfindlichkeitsmaxima direkt nachweisen könnte. Sind die Maxima der optischen Absorption aber um weniger als 1 $\mu\mu$ voneinander entfernt, so ist es nach den von Eder konstatierten Tatsachen immerhin noch denkbar, dass, trotzdem die Maxima der optischen Absorption nicht zusammenfallen, die damit gesetzmässig zusammenhängenden der Empfindlichkeit es doch tun. Denn dabei würde die Differenz zwischen dem Empfindlichkeits- und Absorptionsmaximum für ein und denselben Körper immer noch kleiner als 1 $\mu\mu$ bleiben können. Dieser Fall ist es aber gerade, der uns interessiert, weil sich nach dem Vorhergehenden die Unterschiede der Empfindlichkeitsmaxima für *d*- und *l*-Körper nicht mehr direkt nachweisen lassen. Wahrscheinlich ist dieser denkbare Fall nun eben nicht; schon deshalb nicht, weil, wie oben erwähnt, vermutlich das photochemische Absorptionsgesetz absolut genau ist; dann würde natürlich einer endlichen Differenz der Absorp-

vor, dass isotrope Körper im natürlichen und zirkularen Licht die gleiche Farbe zeigen, also ein wesentlich gleichartiges Absorptionsspektrum besitzen.

[1]) Loc. cit. **92**, 1368.

tionsmaxima stets die gleiche endliche Differenz der Empfindlichkeitsmaxima entsprechen. Wir brauchen indes diese Voraussetzung garnicht zu machen, um zu beweisen, dass das Auftreten einer endlichen Differenz der Absorptionsmaxima eine ebenfalls endliche der Empfindlichkeitsmaxima, die der ersten nicht gerade gleich zu sein braucht, involviert. Um die blosse Existenz einer gesetzmässigen Beziehung für den gedachten Zweck als ausreichend nachzuweisen, wollen wir zeigen, dass bei einer Reihe von allgemein anerkannten Verfahren der Experimentalphysik auf Grund der blossen Existenz einer gesetzmässigen Beziehung ebenfalls ein solcher Schluss gezogen wird. Wir betrachten dazu die Verwendung der Thermosäule zur Messung kleiner, thermometrisch nicht mehr nachweisbarer Temperaturdifferenzen.

Der Potentialsprung an der Grenze zweier Metalle, wie Antimon und Wismut, ist im allgemeinen eine Funktion der Temperatur. Sind die beiden Metalle in der bekannten Weise zu einer Thermosäule zusammengelötet, und sind anfangs beide Lötstellen auf der Temperatur ϑ_0, so tritt, wenn man die eine Lötstelle um ϑ^0 erwärmt, in der Säule eine elektromotorische Kraft E auf. Sei $\Delta\vartheta$ die kleinste noch thermometrisch nachweisbare Temperaturdifferenz; dieser entspreche eine elektromotorische Kraft ΔE. Beobachten wir nun in der Zelle eine elektromotorische Kraft $< \Delta E$, so können wir die Temperaturdifferenz der Lötstellen zunächst nicht mehr thermometrisch nachweisen. Es wäre ebenso wie in dem photochemischen Falle denkbar, dass ihre Temperaturen die gleichen wären. Das hält man aber für ausgeschlossen. Ja, man benutzt geradezu das Auftreten einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Lötstellen der Thermosäule, um qualitativ das Vorhandensein der Temperaturdifferenz der Lötstellen noch unter Umständen nachzuweisen, wo ein direkter thermometrischer Nachweis nicht mehr möglich ist, z. B. im Gebiete der ultravioletten Strahlen[1]). Es ist nicht abzusehen, warum nicht ebenso aus dem Auftreten einer Wellenlängedifferenz der Absorptionsmaxima zweier Körper auf das Vorhandensein einer Differenz der Empfindlichkeitsmaxima geschlossen werden sollte. Man verfährt ebenso in den zahlreichen Fällen, wo man in der Experimentalphysik den Zusammenhang zweier Erscheinungen dazu benutzt, um die weniger feine durch die feinere noch da nachzuweisen, wo die Mittel zum Nachweis des gröbern Phänomens bereits versagen.

Nun existiert aber noch ein eigentümlicher Unterschied in der Art des funktionalen Zusammenhanges im Falle der Thermosäule und in

[1]) Pflüger, Ann. der Physik **13**, 890 (1904).

unserm Falle, der zwar, wie sich herausstellen wird, die Anwendbarkeit der eben gebrauchten Argumentation nicht beeinträchtigt, der aber doch nicht übergangen werden darf. Bei der Thermosäule mit einem bestimmten Metallpaare existiert ein funktionaler Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft der Säule und der Temperaturdifferenz der Lötstellen, der durch eine Kurve mit den Temperaturdifferenzen als Abszissen dargestellt werden kann. Wegen der stetigen Veränderlichkeit der Temperatur hat dabei jeder Punkt der Abszissenachse und auch der Kurve selbst eine reale Bedeutung. Auch der Zusammenhang der Maxima der optischen Absorption und Empfindlichkeit kann durch eine Kurve dargestellt werden. Tragen wir etwa die Maxima der Absorption der verschiedenen lichtempfindlichen chemischen Individuen in Wellenlängen gemessen auf einer Abszissenachse auf und dazu die entsprechenden Werte der Empfindlichkeitsmaxima als Ordinaten, so erhalten wir angenähert, d. h. soweit eben das photochemische Absorptionsgesetz gilt, eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt geht und die Abszissenachse unter 45° schneidet. Nun sind wir aber keineswegs sicher, dass lichtempfindliche chemische Individuen mit beliebigen angebbaren Werten der Absorptionsmaxima existieren. Wegen der unstetigen Veränderlichkeit der physikalischen Eigenschaften beim Übergang von einem chemischen Individuum zum andern ist das sogar unwahrscheinlich. Die Werte der unabhängigen Variablen von realer Bedeutung, die wirklichen lichtempfindlichen chemischen Individuen entsprechen, werden daher voraussichtlich die Abszissenachse gar nicht stetig ausfüllen; die geschilderte Beziehung wird also gar nicht eigentlich durch eine, sei es stetige, sei es unstetige, Kurve, sondern durch eine blosse Punktmenge in der in Fig. 8 angedeuteten Weise dargestellt. Hierauf wurde bereits bei einer andern Gelegenheit, bei Erörterungen zur Phasenregel[1]), eingegangen.

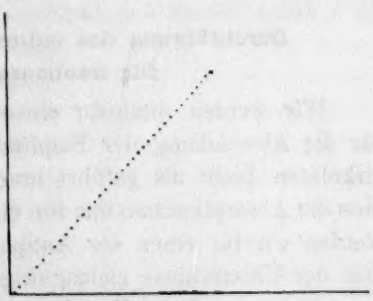


Fig. 8.

Das Gleiche gilt für die Darstellung jeder Beziehung zwischen zwei physikalischen Grössen, wenn die Variabilität dadurch erzielt wird, dass man von einem chemischen Individuum zum andern übergeht, also etwa auch von der Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten eines che-

[1]) Byk, Diese Zeitschr. **45**, 492 (1903).

mischen Individuums gegen das Vakuum und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Körper. Nun lässt sich eine Abweichung des Brechungsexponenten von der Eins noch in Fällen nachweisen, wo ein Unterschied der Lichtgeschwindigkeiten gegen das Vakuum innerhalb der Fehlergrenzen fallen würde, innerhalb deren man überhaupt die Geschwindigkeit des Lichtes in verschiedenen Medien direkt bestimmen kann. Z. B. ist der Brechungsexponent der Luft zu 1·0003 bestimmt worden[1]). Die Lichtgeschwindigkeiten in Luft und Vakuum würden sich also nur um $^3/_{10000}$ ihres Wertes voneinander unterscheiden. Mit einer derartigen Genauigkeit sind aber Lichtgeschwindigkeiten nicht bestimmt worden. Die experimentellen Erfahrungen über die Beziehung zwischen Lichtgeschwindigkeit und Brechungsexponenten würden also noch die Möglichkeit offen lassen, dass die Geschwindigkeiten in Luft und Vakuum trotz der Abweichung des Brechungsexponenten von der Eins doch genau zusammenfielen. Trotzdem schliesst man allgemein aus der Verschiedenheit des Brechungsexponenten von Eins auf die Ungleichheit der Lichtgeschwindigkeiten im Vakuum und in der Luft. Also auch in diesem Falle, der sich nicht mehr in dem Punkte von dem unserigen unterscheidet, in dem der der Thermosäule vielleicht davon abweicht, wird allgemein unbedenklich von der Schlussweise, die wir anwenden wollen, Gebrauch gemacht.

Durchführung des indirekten Experimentalnachweises für traubensaures Kupferalkali.

Wir werden nunmehr einen indirekten experimentellen Nachweis für die Abweichung der Empfindlichkeitsmaxima zweier Antipoden im zirkularen Licht als geführt erachten können, sobald wir nachweisen, dass die Absorptionsmaxima für die beiden nicht übereinstimmen. Ferner werden wir für einen der Antipoden (für welchen wird bei der Kleinheit der Unterschiede gleichgültig sein) zeigen müssen, dass die vorausgesetzte gesetzmässige Beziehung zwischen beiden Maximis besteht; d. h. wir werden zeigen müssen, dass das Absorptionsgesetz mit der Genauigkeit, für die eben unsere Mittel reichen, gültig ist. Es handelt sich nun darum, ein geeignetes Paar lichtempfindlicher Antipoden zu finden. In gewissen aktiven Tartratlösungen hat Cotton, wie bereits (S. 649) erwähnt, die ungleiche Absorption des *d*- und *l*-Lichtes nachgewiesen[2]). Von diesen sind die Alkalikupfertartrate (Fehlingsche Lösung) licht-

[1]) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 9. Aufl., 2^1 (Optik), S. 248. Vieweg, Braunschweig 1897.

[2]) Cotton, loc. cit. S. 347.

empfindlich. Für sie wäre also nur noch das Absorptionsgesetz nachzuweisen. Das ist denn im experimentellen Teile geschehen. Die Bestätigung dieses Gesetzes war in diesem Falle eine besonders auffallende; es stellte sich nämlich dabei heraus, dass die Lösung für ultraviolettes Licht der Wellenlängen etwas unter 400 $\mu\mu$ ein Maximum der Empfindlichkeit besitzt. Dann musste für diese dem sichtbaren Violett noch sehr benachbarte Region ein starker optischer Absorptionsstreifen existieren. So unwahrscheinlich dies bei einem Körper, der Rot und Gelb absorbiert, Blau und Violett aber durchlässt, von vornherein war, so liess sich diese Forderung der Theorie doch vollkommen bestätigen, indem in der Tat für Wellen der erforderlichen Länge Fehlingsche Lösung undurchlässig ist.

Wir müssen noch etwas auf den Nachweis der Verschiedenheiten der Absorptionsmaxima bei Fehlingscher Lösung durch Cotton eingehen. Cotton ist bei seinen Versuchen so verfahren, dass er einen rechts- und einen linkszirkularen Strahl von anfangs gleicher Intensität durch Fehlingsche Lösung hindurchtreten liess, hierauf das Intensitätsverhältnis der austretenden Strahlen bestimmte und nachwies, dass es von Eins abweicht. Daraus geht hervor, dass die Absorptionsspektren der Fehlingschen Lösung für *d*- und *l*-Licht voneinander abweichen. Es wäre aber immerhin noch denkbar, dass trotz dieser Intensitätsverschiedenheiten die Maxima der Absorption für beide Lichtarten in der in Fig. 9 angedeuteten Weise aufeinanderfallen. Dabei würden die Werte der Intensitätsverhältnisse der austretenden Strahlen für jede Wellenlänge noch ganz beliebige sein können. Hiervon kann man sich auch analytisch überzeugen. Es wäre freilich sehr unwahrscheinlich, dass, wenn die beiden Kurven sich überhaupt voneinander unterscheiden, ihre Maxima gerade aufeinanderfallen sollten. Denkbar wäre es immerhin. Wenn sich aber auch in diesem Falle der breiten und verwaschenen Absorptionsstreifen die Verschiedenheit der Maxima der Absorption nicht direkt nachweisen lässt, so kennen wir doch einen andern Fall ungleicher Absorption des *d*- und *l*-Strahles, wo dies wohl möglich ist. Bekanntlich zeigen Metalldämpfe in einem Magnetfelde, wenn sie von Lichtstrahlen parallel den Magnetkraftlinien durchsetzt werden, die Erscheinung der zirkularen Doppelbrechung; d. h. es pflanzen sich in ihnen nur zwei entgegengesetzt zirkulare Wellen mit verschiedener Ge-

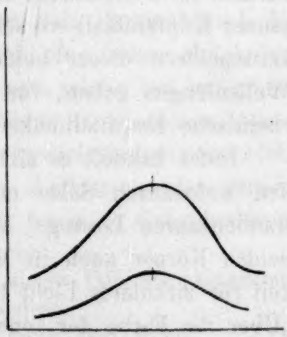


Fig. 9.

schwindigkeit fort, von denen jede ihr eigentümliches Absorptionsspektrum besitzt. Die Erscheinung ist nichts anderes als der sogenannte longitudinale Zeeman-Effekt im Absorptionsspektrum, infolgedessen sich bekanntlich z. B. die Kadmiumlinie in zwei Linien spaltet, die entgegengesetzt zirkular polarisiertes Licht enthalten. Da sich aber natürlich in diesen beiden spektrographisch voneinander deutlich verschiedenen Linien die Maxima der Absorption einerseits für *d*-, andererseits für *l*-Licht befinden, so lässt sich hier auch experimentell die verschiedene Lage der beiden Maxima nachweisen. Wir finden demnach, dass, wie von vornherein zu erwarten war, bei zirkularer Doppelbrechung im allgemeinen auch nicht etwa die Maxima der Absorption für *d*- und *l*-Licht miteinander übereinstimmen. Wir können also schliessen, dass, wenn wir überhaupt in einer Lösung eine Ungleichheit der Absorption für *d*- und *l*-Licht nachweisen, wie das Cotton für Fehlingsche Lösung getan hat, auch die Maxima der Absorption voneinander abweichen werden. Aus Symmetriegründen folgt dann weiter, was Cotton übrigens bezüglich der Intensitätsverhältnisse auch bestätigt hat, dass die Maxima der Absorption für einseitig zirkulares Licht durch *d*- und *l*-weinsaures Kupferalkali voneinander verschieden sind.

Da nunmehr durch Cottons und des Verfassers eigene Versuche die nach Seite 658 nötigen Forderungen erfüllt sind, so können wir als indirekt experimentell bewiesen erachten, dass die Maxima der Empfindlichkeit in *d*-zirkularem Licht für *d*-weinsaures Kupferalkali und *l*-weinsaures Kupferalkali verschieden liegen. Da sich also die Empfindlichkeitsspektren dieser beiden Körper nicht völlig decken, so muss es Wellenlängen geben, für die der eine von ihnen eine grössere photochemische Empfindlichkeit besitzt als der andere.

Indes handelt es sich für uns garnicht um das Verhalten der beiden weinsauren Salze einzeln, sondern in ihrer Mischung zu einer traubensauren Lösung. Wir müssen daher nachweisen, dass jeder der beiden Körper auch in Mischung die ihm eigentümliche Empfindlichkeit für zirkulares Licht beibehält. Nun hat Ostwald in seiner Arbeit: „Über die Farbe der Ionen[1])“ gezeigt, dass in verdünnter Lösung jede Molekül- oder Ionengattung, sofern sie nur als solche vorhanden ist, unabhängig von der Existenz anderer Ionen- oder Molekülgattungen ihr eigentümliches Absorptionsspektrum bewahrt, und dass Änderungen der Farbe von Lösungen beim weitern Verdünnen, wie sie z. B. bei Elektrolyten eintreten, immer mit einer Änderung des Molekularzustandes,

[1]) Diese Zeitschr. 9, 579 (1892).

elektrolytischer Dissoziation oder Hydrolyse, verbunden sind. Sind also in der verdünnten Razematlösung nachweisbare Mengen der Einzeltartrate vorhanden, so behält jedes von diesen sein eigentümliches Absorptionsspektrum und daher auch sein eigentümliches photochemisches Empfindlichkeitsspektrum im zirkularen Lichte bei[1]). Wir haben also einen wenigstens teilweisen Zerfall des Razemats in Lösung in gleiche Mengen der beiden Tartrate nachzuweisen. Ein solcher Zerfall ist von vornherein ausserordentlich wahrscheinlich. Ist es doch wohl bisher noch garnicht einmal gelungen, auch nur in einem einzigen Fall mit Sicherheit nachzuweisen, dass in verdünntern Lösungen von Razemverbindungen, die die beiden aktiven Komponenten in gleicher Menge enthalten, überhaupt fassbare Quantitäten des unzersetzten Razemats enthalten sind[2]). Indes hat schon Cotton bemerkt, dass Lösungen von traubensaurem und weinsaurem Kupferalkali von gleicher analytischer Zusammensetzung doch eine deutlich verschiedene Farbe besitzen, und dass also gerade hier das Razemat als solches in Lösung zu existieren scheint[3]). Man könnte einwenden, dass bei den von Cotton angewandten Konzentrationen (Cotton hat 1%ige Lösungen von Kupfertartrat benutzt) die Gesetze der verdünnten Lösungen vielleicht noch nicht erfüllt seien, und dass auch bei vollständiger Spaltung des Razemats noch eine sekundäre Einwirkung der beiden Tartrate aufeinander, die ihre Farbe ändert, stattfinden könnte[4]). Ich habe mich darum überzeugt, dass auch bei einer möglichst weit getriebenen Verdünnung der Farbenunterschied noch fortbesteht. Ob neben dem Razemat noch die Einzeltartrate in Lösung sind, lässt sich durch eine blosse Molekulargewichtsbestimmung nicht entscheiden; denn eine solche hat bei einem komplizierten Elektrolyten ohne Kenntnis der Natur der einzelnen Ionen- und Molekülgattungen, sowie des Grades der hydrolytischen und elektrolytischen Dissoziation keinen Wert. Eine Aufklärung des ganzen physikalisch-chemischen Zustandes der Lösung, wenn sie sich überhaupt

[1]) Die Ausdehnung auf zirkulares Licht erfolgt wie im Falle des photochemischen Absorptionsgesetzes. Siehe S. 654 dieser Abhandlung.

[2]) Bruni und Padoa, Rendic. d. R. Accad. d. Lincei 1902, I, 212.

[3]) Hierauf hat Ostwald in einem Referat [Diese Zeitschr. **21**, 158 (1896)] aufmerksam gemacht; doch scheint dieser Fall bei der Diskussion der Frage (siehe Bruni und Padoa, loc. cit.) übersehen worden zu sein. Für die Existenz des Razemats (d. h. einer aus den Bestandteilen der beiden Tartrate bestehenden Molekülgattung) spricht ferner, dass nach Kahlenberg [Diese Zeitschr. **17**, 590 (1895)] auch die Einzeltartrate in ihren Lösungen Doppelmoleküle bilden.

[4]) Jedes Tartrat würde dann für das andere ein Teil des die Farbe physikalisch modifizierenden „Mediums" sein.

durchführen lässt, dürfte jedenfalls eine sehr schwierige Aufgabe sein. Nun gibt uns aber gerade die erwähnte Farbenverschiedenheit eine Möglichkeit an die Hand, die gestellte Frage auch ohne diese komplizierte Untersuchung zu beantworten. Ist überhaupt Tartrat neben dem Razemat vorhanden, so muss die Spaltung in die beiden Einzeltartrate mit wachsender Verdünnung weiter fortschreiten; daher muss (bei gleicher Intensität der Färbung, die durch Betrachtung verschieden dicker Schichten hervorgebracht wird) der Unterschied des Farbentones zwischen einer verdünnten Lösung von traubensaurem Kupferalkali und einer verdünnten Lösung von weinsaurem Kupferalkali geringer sein als der Unterschied der entsprechenden konzentrierten Lösungen. Weiter muss der Farbenton der weinsauren Flüssigkeit bei der Verdünnung sich nicht oder kaum ändern, während sich der der traubensauren Lösung beträchtlich verschieben sollte, indem er nahezu in den der weinsauren übergeht. Dass dem in der Tat so ist, soll im experimentellen Teile näher gezeigt werden. Daraus folgt also, dass auch in Lösungen von traubensaurem Kupferalkali ein merklicher Bruchteil des Razemats in die beiden Antipoden dissoziiert ist. Somit müssen nach dem Vorhergehenden auch in der verdünnten Lösung des traubensauren Salzes die beiden Tartrate von zirkularem Licht ungleich stark angegriffen werden. Nun sind wir aber wieder bei unserm Ausgangspunkte, dem misslungenen Versuche Cottons zur Spaltung von Razematen, angelangt. Wir haben den indirekten experimentellen Nachweis dafür erbringen können, dass der von ihm vergebens gesuchte, polarimetrisch nicht nachweisbare Effekt in der Tat existiert. Die experimentellen Tatsachen, auf die wir uns dabei stützen, sind: 1. der Nachweis der verschiedenen optischen Absorption des *d*- und *l*-zirkularen Lichtes durch Fehlingsche Lösung, 2. der Nachweis des photochemischen Absorptionsgesetzes für diese Lösung, 3. der Nachweis der Existenz der Einzeltartrate in Lösungen von traubensaurem Kupferalkali.

Nachweis der Existenz dauernd einseitig zirkularen Lichtes auf der gesamten Erdoberfläche.

Wäre die Aufgabe ausschliesslich eine physikalisch-chemische, so wäre sie damit erledigt. Sie ist aber zugleich eine biologisch-chemische; denn es handelt sich darum, die Existenz der einseitig optisch-aktiven Flora und Fauna verständlich zu machen. Hierzu genügt es nicht, nachzuweisen, dass es überhaupt rein physikalische Kräfte gibt, die einen Überschuss aktiver Substanz erzeugen können, sondern man muss auch zeigen, dass derartige Kräfte auf der Erdoberfläche in Tätigkeit

sind, ohne dass wir die künstlichen Versuchsbedingungen unserer Laboratoriumsapparate einführen. Insbesondere hat man sich zu versichern, dass sich nicht etwa die Wirkungen dieser Kräfte an verschiedenen Orten der Erde oder während längerer Zeiten kompensieren. Der letzte Punkt bedarf einer etwas deutlichern Erläuterung. Es wäre wohl denkbar, dass an einem einzelnen Orte einmal zufällig in der freien Natur etwa diejenige Anordnung von Kalkspat- und Glimmerkristallen zustande kommt, die einen natürlichen Lichtstrahl in einen rechtszirkular polarisierten verwandelt. Aber wir sehen nicht ein, warum nicht im ganzen ebenso oft an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche und zu verschiedenen Zeiten auf analoge Weise linkszirkulares Licht entstehen sollte. Man käme voraussichtlich auch hier wie im Falle der spontanen Spaltung nur zu einer pseudorazemischen, nicht aber zu einer einseitig asymmetrischen Flora und Fauna. Diese Wahrscheinlichkeitsbetrachtung wäre erst dann nicht mehr anwendbar, wenn der Mechanismus, der in der Natur das zirkular polarisierte Licht erzeugt, nicht von den Dimensionen eines Laboratoriumsapparates ist, so dass derartiger Kombinationen ausserordentlich viele auf der Erdoberfläche auftreten können, sondern wenn seine Dimensionen von derselben Grössenordnung sind wie die des Erdkörpers. Ein Beispiel möge dies deutlicher machen. Liesse man etwa eine grosse Anzahl von Laboratoriumselektromagneten auf die ganze Erdoberfläche hinabfallen, so würde es voraussichtlich eben so viele Punkte geben, an denen die Nordrichtung des gerade dort befindlichen Magnetfeldes nach dem geographischen Süden gerichtet ist wie solche, in denen sie nach dem geographischen Norden weist. Eine einsinnige Zuordnung der geographischen und magnetischen Nordrichtung würde also auch auf diese Weise nicht zustande kommen. Diese wird erst möglich mit Hilfe des einheitlichen, natürlichen Magnetfeldes der Erde, das eben die Dimensionen des Erdkörpers selbst besitzt. Wir werden uns also nach einer Ursache für das auftretende zirkulare Licht umsehen müssen, die nicht in lokalen geologischen Bedingungen besteht, sondern ihren Dimensionen nach kosmischen Charakters ist und daher eine regelmässige Verteilung der Erscheinungen über die ganze Erdoberfläche hin erwarten lässt. Nur in einem solchen Falle sind wir im Gegensatz zu dem „zufälligen" Auftreten gewisser Erscheinungen imstande, uns darüber Rechenschaft zu geben, ob sich die Effekte an den einzelnen Punkten der Erdoberfläche kompensieren oder nicht, und ob etwa die periodische zeitliche Änderung der kosmischen Orientierung der Erde eine solche Kompensation herbeiführen könne.

Ein regelmässig zirkular polarisierter Anteil ist nun allerdings im

Tageslicht nicht nachgewiesen. Wohl aber weiss man seit Arago, dass ein bestimmter, von der Strahlrichtung und Sonnenhöhe abhängiger Anteil des blauen Himmelslichtes linear polarisiert ist. Ferner hat Jamin[1]) gezeigt, dass im allgemeinen lineares Licht, das von einem festen Körper oder einer Flüssigkeit reflektiert wird, dabei in elliptisches Licht verwandelt wird. Das hat er insbesondere für Wasser[2]) nachgewiesen. Dem elliptischen Lichte kommt natürlich, wenn auch in geringerm Masse, derselbe asymmetrische Charakter zu wie dem zirkularen. Bei einer elliptischen Schwingungsbahn der Ätherteilchen[3]) ist so gut wie bei einer kreisförmigen wohl dazwischen zu unterscheiden, ob die Erregungsbahn, wenn man in Richtung der Lichtfortpflanzung blickt, im Sinne des Uhrzeigers oder im umgekehrten durchlaufen wird. Quantitativ kann man diese Verhältnisse übersehen, wenn man die elliptische Schwingung in zwei entgegengesetzt gerichtete zirkulare von verschiedener Amplitude zerlegt[4]). Sind v und x die Amplituden dieser beiden Schwingungen und ist v grösser als x, so kann die Welle von der Amplitude v weiter in zwei von den Amplituden x und $v - x$ zerlegt werden. Die beiden Wellen mit den Amplituden x setzen sich, wie schon aus Symmetriegründen hervorgeht, zu einer linearen zusammen, und es bleibt also die Amplitude $v - x$ als rein zirkularer Anteil mit angemessenem Vorzeichen übrig. Wird also ein linear polarisierter Lichtstrahl durch Reflexion an einer Wasserfläche in einen elliptischen verwandelt, so können wir aus diesem einen bestimmten und bestimmt gerichteten zirkularen Anteil heraussondern. Eine derartige Reflexion findet aber dauernd auf dem grössten Teile der Erdoberfläche, auf allen Meeren, Seen und Wasserläufen, statt, und wir haben so auf Erden eine dauernde Produktion von zirkularem Licht.

Wir haben nun zu sehen, ob durch diesen Prozess nicht etwa im ganzen ebensoviel rechts- wie linkszirkulares Licht erzeugt wird. Eine solche Untersuchung ist nach dem Vorhergehenden nur möglich, wenn die Beträge der Zirkularität der an jedem Orte der Erde in allen möglichen Richtungen und zu jeder Zeit reflektierten Strahlen über die ganze Erde hin eine gesetzmässige ist und von Einflüssen abhängt, die sich in regelmässiger Weise über den ganzen Planeten erstrecken. Das

---

[1]) Compt. rend. **26**, 383.

[2]) Compt. rend. **31**, 696.

[3]) In der elastischen Lichttheorie.

[4]) Physikalisch wird diese Zerlegung immer da realisiert, wo elliptisches Licht in einen zirkular doppelt brechenden Körper, etwa eine Lösung von Traubenzucker, eindringt.

ist nun in der Tat der Fall. Die reflektierte elliptische Schwingung ist ihrer Form, Grösse und Umlaufsrichtung nach durch die Intensität des einfallenden Strahles, seine Neigung gegen das Einfallslot und die Orientierung seiner Polarisationsebene gegen die Einfallsebene bestimmt[1]). Die Intensität der an einem Punkte aus einer bestimmten Richtung einfallenden linear polarisierten Strahlung hängt im allgemeinen von der Richtung dieses Strahles und der augenblicklichen Sonnenhöhe ab; d. h. sie hängt ab von astronomischen, sich über die ganze Erdoberfläche gesetzmässig erstreckenden Zuständen. Die Polarisationsebene des einfallenden Strahles ist bis auf die Drehung infolge des erdmagnetischen Feldes mit Hilfe der durch die Strahlenrichtung und den Ort der Sonne am Himmel gelegte Ebene bestimmt[2]). Also auch hier kommen nur Bedingungen in Betracht, die sich gesetzmässig über die ganze Erdoberfläche verteilen.

Wie steht es nun mit der eventuellen Kompensation der einzelnen *d*- und *l*-zirkularen Strahlen? Sei (Fig. 10) H_1NH_2 (die Ebene des Papiers) der Horizont des Punktes O, N die Nordrichtung, S der Ort der Sonne am Himmelsgewölbe, Z der Zenit, P_1O, P_2O zwei Strahlrichtungen, die zu dem durch S und Z gelegten grössten Kreis am Himmel symmetrisch liegen. Dann müssen die reflektierten Strahlen OP_1' und OP_2' offenbar aus Symmetriegründen spiegelbildlich zueinander sein, wenn man von der Drehung der Polarisationsebene von P_1O und P_2O durch das erdmagnetische Feld absieht. Eine solche ist indes merklich, wie Becquerel[3]) gezeigt hat. Damit schwindet aber die vorausgesetzte Symmetrie der Erscheinung zur Ebene SZO, und die Zirkularität der Strahlen OP_1 und OP_2 wird sich im allgemeinen nicht mehr kompensieren. Das Strahlenpaar repräsentiert also einen bestimmten Überschuss von zirkularem Lichte der einen Form. Von solchen reflektierten Strahlenpaaren existiert für jeden Einfallspunkt eine zweifache Mannigfaltigkeit. Wir brauchen nun nicht zu befürchten, dass diese sich etwa insgesamt untereinander kompensieren; denn zwischen ihnen bestehen keine Symmetriebeziehungen mehr.

Der in Fig. 10 skizzierte Horizont ist charakteristisch für einen bestimmten Punkt der Erdoberfläche. Nun kommen aber in jedem Augenblick auf der ganzen von den Sonnenstrahlen beschienenen Erdhalbkugel alle möglichen Sonnenstellungen vor, so dass die verschie-

[1]) Siehe z. B. Drude, Lehrbuch der Optik, S. 272. Leipzig 1900, S. Hirzel.

[2]) Siehe z. B. Arrhenius, Lehrbuch der kosmischen Physik, S. 869. Leipzig 1903, S. Hirzel.

[3]) Compt. rend. **108**, 997.

denen Einzelhorizonte einander wohl kompensieren könnten. Damit dies geschehe, ist es notwendig, dass sie Spiegelbilder voneinander seien. Nach den Angaben von Seite 646 über die Spiegelung magnetischer Kraftlinien sind spiegelbildliche Einzelhorizonte in der in Fig. 11, 1 und 2 skizzierten Weise darzustellen. Ist δ der Winkel zwischen dem Meridian und dem Vertikalkreise, in dem sich die Sonne gerade befindet, an einem Einzelhorizont, so ist dieser Winkel am spiegelbildlichen Horizont $-\delta + \pi$.

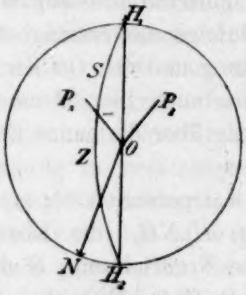


Fig. 10.

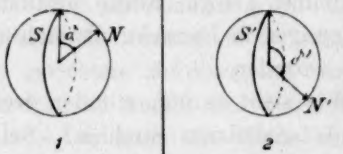


Fig. 11.

Um uns die Übersicht über die Erscheinungen zu erleichtern, nehmen wir an, dass das magnetische Gradnetz der Erde genau mit dem geographischen übereinstimme. Eine solche Annahme kann unbedenklich gemacht werden, weil das angenommene magnetische Gradnetz einen höhern Grad von Symmetrie besitzt als das wirklich vorhandene. Wenn wir also nachweisen, dass für jenes keine paarweise Kompensation der Einzelhorizonte eintritt, so können wir das a fortiori von dem wirklichen magnetischen Gradnetz der Erde behaupten. Aus dem gleichen Grunde dürfen wir an Stelle der wirklichen Erdkugel eine solche setzen, die vollständig gleichmässig mit Wasser bedeckt ist. Wir vernachlässigen weiter die Sonnenparallaxe, d. h. die geringen Richtungsverschiedenheiten der von der Sonnenmitte kommenden Strahlen für Punkte an den entgegengesetzten Enden eines Erddurchmessers. Diese vermag schon ihrer Kleinheit wegen[1]) nicht im allgemeinen Symmetriebeziehungen zwischen Einzelhorizonten herzustellen, für welche solche sonst nicht existieren.

Es treffe nunmehr (Fig. 12) ein paralleles Büschel von Sonnenstrahlen $S_1 S_2 S_3$ die Erdkugel E. Die Ebene des Papieres stelle die durch die Erdachse SN und die Strahlrichtung gelegte Ebene dar. Im Punkte P steht die Sonne im Zenit; auf einem Kreise $P_1 P_2 P_3$, der

[1]) Die doppelte Sonnenparallaxe beträgt nur 17·7 Bogensekunden.

einen Parallelkreis zu diesem Punkt als Pol bildet, hat man überall gleiche Sonnenhöhe. Die einzelnen Punkte P_1, P_2, P_3 usw. unterscheiden sich nur bezüglich der Orientierung des Vertikalkreises der Sonne gegen den Meridian, und zwar durchläuft der Winkel δ (Fig. 11) auf einem Parallelkreise alle Werte zwischen 0 und 2π. Es kommen also in der Tat alle Winkelpaare δ und $-\delta+\pi$ für beliebige Werte von δ gleichzeitig vor. Gehen denn aber auch alle diese Einzelhorizonte mit demselben „Gewicht" in die Rechnung ein? Zerlegen wir die Kugeloberfläche in Oberflächenelemente von der Form kleiner Parallelogramme durch ein System von Meridianen und Parallelkreisen mit P als Pol (Fig. 13). Sei $\frac{\pi}{2}-\beta$ die geographische Breite, γ die geographische

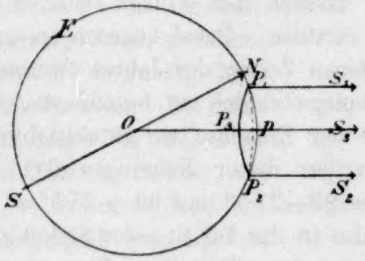


Fig. 12.

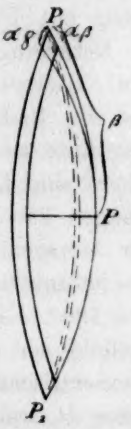


Fig. 13.

Länge in diesem System, R der Erdradius, so ist die Grösse des Oberflächenelements $R^2 \sin\beta\, d\beta\, d\gamma$. Für die Einzelhorizonte aller Punkte einer Kugelzone, die durch die Werte β bis $\beta+d\beta$ charakterisiert ist, steht die Sonne um Winkel des Intervalls β bis $\beta+d\beta$ unter dem Zenit. Dem speziellen Element der Kugelzone mit einem Winkelintervalle γ bis $\gamma+d\gamma$ entspricht ein Winkelintervall δ bis $\delta+d\delta$ (Fig. 11). Betrachten wir innerhalb der Kugelzone nun alle Einzelhorizonte, die bei verschiedenen Werten von δ zu einem festen Werte von $d\delta$ gehören, so ist klar, dass, je grösser die zugehörigen Oberflächenelemente sein werden, um so grösser auch die auf das betreffende Intervall δ bis $\delta+d\delta$ entfallende Gesamtstrahlung sein wird. Stellt sich heraus, dass den Werten δ und $-\delta+\pi$ im allgemeinen verschieden grosse Oberflächenelemente entsprechen, so tritt keine Kompensation der Einzelhorizonte auf, trotzdem zu jedem Einzelhorizont sein Spiegelbild vor-

kommt. Das stellt sich in der Tat heraus, wenn man den Wert des Ausdrucks $dO = R^2 \sin\beta d\beta d\gamma = R^2 \sin\beta\, d\beta \frac{\delta\gamma}{\delta\delta} d\delta$ als Funktion von δ entwickelt; doch würde die analytische Ableitung hier zu weit führen. Es möge nur bemerkt werden, dass die zu der einzigen Symmetrieebene des Systems (der Zeichenebene in Fig. 12) symmetrisch gelegenen Oberflächenelemente keine symmetrischen Einzelhorizonte bezüglich des Magnetismus darstellen; denn hier verhalten sich die Nordrichtungen selbst, nicht ihre Umkehrungen, wie es doch sein müsste, wie Gegenstand und Spiegelbild.

Die Rotation der Erde um ihre Achse ändert nichts an der Verteilung der Strahlung, sofern wir angenommen hatten, dass die Erdkugel gleichmässig mit Wasser bedeckt sei. Wohl aber treten Änderungen in dieser Beziehung bei der jährlichen Bewegung der Erde um die Sonne ein. Hierbei wechselt nämlich der Winkel zwischen der Erdachse und der Richtung der Strahlen. Dabei könnten spiegelbildliche Lagen der Erde zu verschiedenen Zeiten des Jahres eintreten. Nach dem Frühern sind Lagen als spiegelbildlich zu bezeichnen, bei denen die Neigungen der Nordhälfte der Erdachse zur Strahlrichtung ε und $-\varepsilon + \pi$ betragen. Nun variiert dieser Neigungswinkel im Laufe des Jahres bekanntlich zwischen $90-23{\cdot}5^0$ und $90+23{\cdot}5^0 = -(+90^0 - 23{\cdot}5^0) + 180^0$. Es kommt also in der Tat zu jeder Stellung der Erde ihr Spiegelbild vor. Aber wegen der elliptischen Form der Erdbahn und der exzentrischen Stellung der Sonne innerhalb derselben sind die Zeitelemente dt, welche die Erde innerhalb eines bestimmten Winkelintervalls ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$ verweilt, im allgemeinen für die Werte ε und $-\varepsilon + \pi$ nicht die gleichen. Darum bleibt also auch im Laufe eines Jahres für die gesamte Erdoberfläche ein Überschuss zirkularen Lichtes einer Form bestehen.

Wir müssen nun aber damit rechnen, dass die eventuelle Primärbildung optisch-aktiver Substanzen durch zirkular-polarisiertes Licht als ein phylogenetischer biologischer Prozess lange Zeiträume erfordert, und wir müssen uns daher überzeugen, dass auch in langen Zeiträumen eine Kompensation nicht zu befürchten ist. Die kosmische Situation der Erde erleidet eine langsame periodische Änderung in etwa 26000 Jahren durch die sogenannte Präzessionsbewegung der Erdachse. Diese bewirkt in der Tat, dass in Abständen einer Halbperiode von 13000 Jahren jährliche Strahlungsverteilungen auftreten, die sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten, dass also derartige Jahre einen enantiomorphen Charakter tragen. Wir wollen uns das hier nur an einem

besonders einfachen Falle verdeutlichen, wo die Erdachse gerade in die auf der grossen Achse der Erdbahn senkrechte Ebene fällt. Sei Fig. 14, 1 die Erdbahn für ein bestimmtes Jahr mit der durch N angedeuteten Orientierung der Nordhälfte der Erdachse im Perihel. Dann wird nach dem Spiegelungsprinzip für den Magnetismus[1]) N' in Fig. 14, 2 die Lage der Erdachse für das enantiomorphe Jahr darstellen. Denkt man sich die Ellipse (Fig. 14, 2) um O' als Mittelpunkt in ihrer Ebene um 180° gedreht, um die Sonnenlagen S und S' in entsprechende Stellungen zu bringen, ferner um $A'B'$ als Achse um denselben Winkel, damit eine Übereinstimmung der Umlaufsrichtungen erzielt wird, so nimmt die Erdachse N' die in Fig. 14, 3 skizzierte Stellung ein. Die spiegelbildliche Lage Fig. 14, 2 ist also in der Tat eine solche, die von Fig. 14, 1 aus nach einem halben Umlauf der Erdachse um die Achse der Ekliptik erreicht wird.

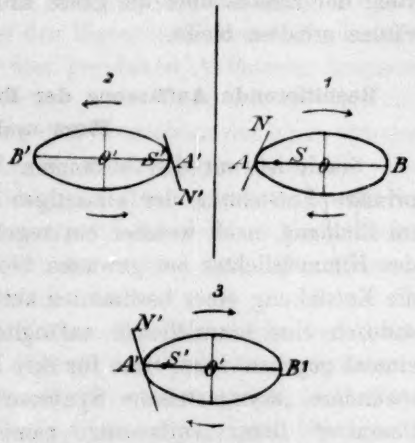


Fig. 14.

Wir brauchen indes nicht wie vorhin zu untersuchen, ob denn die spiegelbildlichen Jahre auch alle mit demselben „Gewicht" in die Rechnung eingehen. Denn während einer solchen Halbperiode treten bereits Änderungen der numerischen Exzentrizität der Erdbahn ein, die gegen ihren Gesamtwert wesentlich in Betracht kommen[2]). Da aber nach dem Vorhergehenden[3]) der Wert der Exzentrizität von wesentlicher Bedeutung für den resultierenden Gesamtbetrag des während eines Jahres auf die Erdoberfläche fallenden zirkularen Lichtes ist, so werden sich die Effekte von Jahren, die um eine Halbperiode voneinander getrennt sind, nicht mehr kompensieren. Sofern nun die Periode der Präzession von der Beschaffenheit des Äquatorwulstes des abgeplatteten Erdkörpers, die Schwankungen der Exzentrizität aber von den Massen und Entfernungen der andern Planeten des Sonnensystems, also von ganz verschiedenen Umständen, abhängen, sind sie inkommensurabel. Es ist daher in alle

[1]) Siehe S. 646 der Abhandlung.

[2]) In 13000 Jahren beträgt die Änderung der numerischen Exzentrizität etwa 10% ihres Wertes (Arrhenius, loc. cit. S. 274).

[3]) Siehe S. 668 der Abhandlung.

Zeiten keine vollständige Kompensation des rechts- und linkszirkularen Anteils des Himmelslichtes zu erwarten.

Es ist also nachgewiesen, dass in der Tat an einem bestimmten Punkte der Erdoberfläche stets zirkulares Licht eines bestimmten Vorzeichens vorhanden ist, und dass diese Asymmetrie auch bei Summierung der Effekte über die ganze Erdoberfläche und beliebig lange Zeiträume erhalten bleibt.

Resultierende Auffassung der Entstehung der einseitig aktiven Flora und Fauna.

Somit ist mit den bekannten Tatsachen eine Auffassung für die primäre Entstehung der einseitigen Asymmetrie der Flora und Fauna im Einklang, nach welcher ein regelmässiger einseitig zirkularer Anteil des Himmelslichtes bei gewissen biologisch-photochemischen Prozessen die Entstehung einer bestimmten aktiven Form begünstigt hat; nachdem dadurch eine hinreichende anfängliche Menge einseitiger Asymmetrie einmal gegeben wäre, träte für ihre Fortpflanzung und Vermehrung die sekundäre „asymmetrische Synthese" in Kraft. Wir wollen uns den Charakter dieser Auffassung, namentlich vom Symmetriestandpunkte aus, noch etwas näher verdeutlichen. Aus einem linear polarisierten, innerlich symmetrischen Lichtstrahl wird durch Reflexion unsymmetrisches, zirkular-polarisiertes Licht eines bestimmten Vorzeichens erzeugt. Es ist aber schon aus Symmetriegründen klar, dass in einem System, das nicht besondere Bedingungen der Asymmetrie bietet, immer nur gleiche Mengen *d*- und *l*-zirkulares Licht erzeugt werden können, ebenso wie aus einer molekular inaktiven chemischen Verbindung durch Einführung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im allgemeinen nur gleiche Mengen der beiden aktiven Komponenten entstehen können. Das System elliptisch polarisierter Strahlen, das an einem bestimmten Einzelhorizonte in der auf Seite 665 geschilderten Weise entsteht, zeigt also in der Ausdrucksweise der Stereochemie einen „pseudorazemischen" Charakter, und von ihm ist niemals etwas anderes zu erwarten als Erzeugung einer pseudorazemischen, nicht der einseitig aktiven Flora und Fauna. Erst durch das Hinzutreten des Magnetismus wird das pseudorazemische System von einzelnen unsymmetrischen Lichtstrahlen in ein solches von einseitiger überwiegender Asymmetrie verwandelt, wie das Gemenge gleicher Mengen *d*- und *l*-Coniin durch Hinzutreten der einseitig unsymmetrischen *d*-Weinsäure einseitig unsymmetrisch wird[1]).

[1]) Eine solche Asymmetrie würde der Magnetismus allerdings auch dann in die Einzelhorizonte hineinbringen, wenn eine magnetische Kraftlinie sich als solche

Magnetismus und polarisiertes Licht sind nach dem früher Erwähnten diejenigen physikalischen Kräfte, die man sich von jeher bemüht hat, zur Erklärung des Phänomens der einseitigen Asymmetrie heranzuziehen, den Magnetismus, weil er das augenfälligste asymmetrische Kraftfeld der Erde darzustellen scheint[1]), das polarisierte Licht, weil es reizen musste, die Eigentümlichkeiten der Produkte des grossen biologisch-photochemischen Prozesses aus den Eigentümlichkeiten des Lichtes selbst heraus zu begreifen. In der hier gegebenen Auffassung kommen beide Gesichtspunkte zu ihrem Rechte. Das Licht ist die Energie, welche durch Aufbau oder Zerstörung den Überschuss der einen aktiven Form erzeugt; der Magnetismus ist es, welcher dem Lichte die einsinnige Asymmetrie gibt. Er ist fähig, sie ihm zu erteilen, weil das natürliche Licht selbst, obwohl symmetrisch, aus gleichen Mengen entgegengesetzt unsymmetrischer Gebilde, des rechts- und linkszirkularen Lichtes, zusammengesetzt gedacht werden kann.

Bei der Geringfügigkeit der Differenz der Wirkungen von zirkularem Licht auf die beiden aktiven Formen und dem kleinen zirkularen Anteil des natürlichen Himmelslichtes dürften voraussichtlich lange Zeiträume vergangen sein, ehe sich der primär erforderliche Überschuss aktiver Substanz einer Form phylogenetisch gebildet haben könnte. Im Gegensatz hierzu bringt die Natur alljährlich durch den ontogenetischen Prozess der „asymmetrischen Synthese" ungeheuere Mengen aktiver Substanz hervor. Hierin liegt jedoch kein Widerspruch gegen die gegebene Auffassung. Denn wir wissen aus Häckels biogenetischem Grundgesetz, dass jeder Embryo im Laufe weniger Monate den ganzen Entwicklungsprozess ontogenetisch durchläuft, zu welchem die vorangehende Generationenreihe phylogenetisch ungezählte Jahrtausende gebraucht hat.

Experimenteller Teil.

Wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt wurde, sind vom Verfasser nach zwei verschiedenen Richtungen hin experimentelle Versuche

spiegelte, mit andern Worten, wenn sie nicht Vektor zweiter Art wäre. Aber diese besondere vektorielle Natur der magnetischen Kraftlinie ist deshalb wesentlich, weil bei einem Vektor erster Art die Zeichenebene der Fig. 12 in der Tat für die ganze Erscheinung Symmetrieebene sein würde, und weil sich dann die Einzelhorizonte östlich und westlich von dem Meridian, der gerade Mittag hat, vollständig paarweise kompensieren müssten.

[1]) Der geometrische Charakter eines magnetischen Kraftfeldes ist freilich (S. 647) kein solcher, dass von ihm allein auch nur qualitativ ein verschiedenartiger Einfluss auf die beiden Formen zu erwarten wäre.

angestellt worden. Es wurden einerseits die Empfindlichkeiten geeigneter optisch-aktiver photographischer Präparate im *d*- und *l*-zirkularen Licht miteinander verglichen; anderseits ist der im allgemeinen Teil dargelegte indirekte Beweisgang experimentell ausgearbeitet worden. Diese Versuche mögen nun nacheinander beschrieben werden.

Vergleich der Empfindlichkeit optisch-aktiver photographischer Präparate im d- und l-Licht.

Die Seite 651 gestellte Aufgabe bestand darin, zwei photochemisch empfindliche optische Antipoden bezüglich ihrer Empfindlichkeit in zirkularem Licht bestimmten Vorzeichens, etwa im *d*-Licht miteinander zu vergleichen. Dabei kann man aber aus Symmetriegründen an Stelle der Untersuchung der *l*-Verbindung im *d*-Licht die der *d*-Verbindung im *l*-Licht setzen. Denn beide Systeme (*l*-Verbindung im *d*-Licht und *d*-Verbindung im *l*-Licht) sind durch blosse Spiegelung ineinander überzuführen. Man braucht also nur eine *d*-Substanz einmal im *d*-, einmal im *l*-zirkularen Licht zu untersuchen. Diese Versuchsanordnung verdient den Vorzug, weil es viel leichter ist, sich zwei *d*- und *l*-zirkulare Lichtstrahlen von gleicher Intensität, gleicher spektraler Verteilung und Reinheit der Schwingungsform experimentell zu verschaffen als zwei optische Antipoden von genau der gleichen Beschaffenheit herzustellen. Darauf kommt es aber an, weil bei der Geringfügigkeit des zu erwartenden Effekts schon kleine Unterschiede die Bestimmtheit des Resultats vollkommen in Frage stellen würden. Anderseits hätten für jede untersuchte Verbindung beide aktive Formen hergestellt werden müssen. Das ist aber eine mühsame Arbeit, und die Untersuchung wäre in solchen Fällen überhaupt nicht ausführbar gewesen, wo wir nur die eine der beiden aktiven Formen kennen, also etwa bei Naturkörpern unbekannter Konstitution wie bei beim Chlorophyll. Ein Apparat hingegen, der die beiden ungleichen Lichtstrahlen liefert, kann für alle Versuche gleichmässig benutzt werden.

Zur Herstellung der beiden zirkularen Lichtbüschel wurde ein Verfahren angewandt, das zuerst von Mascart[1]), späterhin von andern Physikern, darunter auch von Cotton[2]), benutzt worden ist. Bringen wir in den Weg eines linear-polarisierten Lichtstrahles ein parallel zur Achse geschnittenes Glimmerblättchen von einer solchen Dicke, dass es den beiden senkrecht zueinander polarisierten Lichtstrahlen, die es

[1]) Journ. Phys. **2**, 157 (1873).
[2]) Cotton, loc. cit. S. 353.

durchsetzen, eine Phasendifferenz von $^1/_4$ Wellenlänge erteilt, so hängt die Schwingungsform des Lichtes, das die Glimmerplatte verlässt, in folgender Weise von der Orientierung der Schwingungsebene des Polarisators gegen den Hauptschnitt des Kristalles ab[1]). Bilden diese einen Winkel von 0, $^1/_2\pi$, π usw., also im allgemeinen von $^1/_2\pi n$ (wobei n eine ganze Zahl) in Bogenmass, so ist das austretende Licht linear-polarisiert. Beträgt dieser Winkel $^1/_4\pi$, $^3/_4\pi$ usw., im allgemeinen also ein ungerades Vielfaches von $^1/_4\pi$ (45°), so ist das Licht zirkular-polarisiert, und zwar entgegengesetzt für $^1/_4\pi$, $^5/_4\pi$ usw. einerseits, $^3/_4\pi$, $^7/_4\pi$ usw. anderseits. Teilen wir also ein linear-polarisiertes Strahlenbüschel in der Weise, dass es zwei nebeneinander befindliche Viertelwellenlängeblättchen durchsetzt, deren Hauptschnitte einen Winkel von 90° miteinander und einen Winkel von 45°, resp. 135° mit der Schwingungsebene des einfallenden Lichtstrahles bilden, so sind die beiden Hälften des austretenden Büschels entgegengesetzt zirkular-polarisiert.

Fig. 15 gibt einen Schnitt durch die Achse des bei den Versuchen gebrauchten zylindrischen Apparates. AB ist eine Messinghülse, in welche mit Hilfe eines Korkes K ein Polarisationsprisma P (und zwar ein Glan'sches Luftprisma mit geraden Endflächen) eingesetzt ist. Drehbar auf dieser ersten Hülse ist eine zweite Hülse CD, welche die beiden Glimmerblättchen g_1 und g_2, zwischen Glasplatten gefasst und mit einer kreisrunden Blende versehen, enthält. Auf der Hülse AB befindet sich eine Marke M_1 und auf der Hülse CD eine Anzahl Marken M_2 im Abstande von je 45°. Die Marken sind so angeordnet, dass, wenn M_1 auf eine Marke M_2 zu stehen kommt, die Hauptschnitte der Glimmerblättchen mit der Polarisationsebene des Polarisators Winkel bilden, die stets ganze Vielfache von 45° darstellen. Das durch die Glimmerblättchen austretende Licht ist dann, wie wir wissen, linear- oder zirkular-polarisiert. Hinter CD befindet sich eine Verschlussbüchse E, in welcher man Papiere oder Platten mit Hilfe eines aufschraubbaren Ringes zur Exposition anbringen kann. Vorn kann der Apparat mit einem Deckel F verschlossen werden. Parallel zur Achse befindet sich als Visier ein Diopter V_1V_2, um Sonnen- oder Bogenlicht parallel zur Achse der ganzen Vorrichtung eintreten lassen zu können. Der Apparat wurde

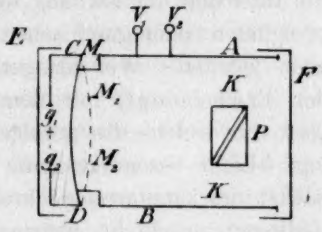


Fig. 15.

[1]) Siehe Müller-Pouillet, Optik, S. 1132.

zunächst auf die Beschaffenheit des austretenden Lichtes geprüft. Die Marken M_1 und M_2 wurden in die relative Stellung zueinander gebracht, bei welcher das durchtretende Licht zirkular-polarisiert sein sollte. Dann liess man diffuses Tageslicht von einem weissen Kartenblatt durch die Vorrichtung fallen und betrachtete es durch ein Nikolsches Prisma. Dabei trat beim Drehen des Nikols keine Intensitätsänderung, sondern nur eine Änderung der Färbung ein. Wenn dann vor das Nikol ein Viertelwellenlängeblättchen geschaltet wurde, erhielt man beim Drehen desselben Maxima und Minima der Lichtintensität, die in den beiden Gesichtsfeldhälften um 90° gegeneinander verschoben waren. Wenn das Viertelwellenlängeblättchen durch ein Glimmerblättchen ersetzt wurde, das in der 45°-Lage lebhafte Farben gab, bekam man in beiden Hälften des Gesichtsfeldes komplementäre Farbennuancen. Damit ist nachgewiesen[1]), dass das erhaltene Licht im wesentlichen zirkular-polarisiert, und zwar in beiden Gesichtsfeldhälften entgegengesetzt zirkular-polarisiert ist.

Man kann nun einfach die Büchse E als Kassette benutzen und die Intensität der Färbung der beiden Halbkreise, welche sich auf einer geeigneten photographischen Schicht abbilden, vergleichen. Es wird aber jedenfalls Wellenlängen geben, wie ja auch schon die Analogie der Erscheinung[2]) mit dem longitudinalen Zeeman-Effekt vermuten lässt, für welche die etwaigen Unterschiede der Empfindlichkeit im d- und l-Licht besonders gross sind. Man wird also bei bestimmter, zunächst unbekannter monochromatischer Beleuchtung sich unter günstigern Bedingungen als im weissen Lichte befinden. Am besten wird man offenbar tun, den Versuch mit Licht aller erdenklichen Wellenlängen auszuführen; man wird mit andern Worten das Licht spektral zu zerlegen und die beiden photographierten Spektren daraufhin zu vergleichen haben, ob man für irgend eine Wellenlänge Differenzen der Intensität der Wirkung wahrnehmen kann. Die Aufnahme zweier Spektren übereinander in entgegengesetzt zirkularem Licht konnte mit Hilfe des beschriebenen Apparates sehr einfach ausgeführt werden. Derselbe wurde vor den Spalt eines Gitterspektrographen gebracht, in der Art, dass die eine Hälfte des Spaltes durch die eine, die andere Hälfte durch die zweite Glimmerplatte gedeckt wurde. Eine schwarze Linie, die sich quer durch das Spektrum auf der Mattscheibe des Spektrographen zog, markierte die Grenze der beiden Glimmerblättchen. Da durch die Beugung Änderungen des Polarisationszustandes eintreten können[3]), so über-

[1]) Müller-Pouillet, Optik, S. 1143.
[2]) Siehe S. 660. [3]) Siehe Drude, Optik, S. 228.

zeugte man sich in der eben geschilderten Weise, dass auch das aus dem Gitterspektrographen austretende Licht noch die gewünschte Beschaffenheit hatte.

Es wurden zunächst Versuche mit *d*-Silbertartrat angestellt. Die direkte Schwärzung dieser Verbindung im Licht war von Landgrebe[1]) und Marktanner-Turneretscher[2]) konstatiert worden. Hunt[3]) gibt an, dass es sich physikalisch, Carey Lea[4]), dass es sich chemisch entwickeln lässt. Ich überzeugte mich, dass das durch Ausfällen von Seignettesalz mit Silbertartrat in der Kälte bereitete und sorgfältig gewaschene Salz beim halbstündigen Liegen im direkten Sonnenlicht dunkelbraun und nach einstündigem Liegen nahezu schwarz wurde. Es wurde dann versucht, Gelatine- oder Kollodiumemulsionen des Silbersalzes herzustellen. Aber das erwies sich als unmöglich, einerseits, weil sich das Salz schon bei mässiger Temperatur unter Silberabscheidung zersetzt, und weil es anderseits nicht gelang, genügend lösliche weinsaure Salze zur Bereitung der Kollodiumemulsion zu finden. Schliesslich wurden nach Marktanner-Turneretscher[5]) Papiere in der Dunkelkammer mit der Verbindung imprägniert, indem man zunächst fünf Minuten lang in einer Normalsilberlösung badete, zum Trocknen aufhing, zwei bis drei Minuten mit Seignettesalzlösung sensibilisierte und dann nochmals trocknete. Das so bereitete Papier wurde in die Kassette des Apparates gebracht und mit Bogenlicht, das durch eine Linse parallel gerichtet wurde, bestrahlt. Es entstanden entsprechend der Blendenform zwei rötlich gefärbte Halbkreise, zwischen denen aber ein Intensitätsunterschied nicht konstatiert werden konnte. Um einen deutlichen Effekt zu erhalten, war eine Exposition von etwa einer Minute erforderlich. Weiter wurden mit dem Papiere zwei Empfindlichkeitsspektren im entgegengesetzt zirkularen Licht übereinander am Spektrographen aufgenommen. Auch zwischen ihnen konnte kein Unterschied wahrgenommen werden. Um Täuschungen zu vermeiden, wurde bei diesem wie auch bei allen spätern Experimenten jeder Versuch wiederholt, nachdem man das Polarisationsprisma so gegen die Glimmerblättchen verdreht hatte, dass diese bezüglich des Vorzeichens der Zirkularität des durchtretenden Lichtes ihre Rolle vertauschten. Verschiedenheiten von wesentlicher Bedeutung zu beiden Seiten der Trennungs-

[1]) Eder, Handbuch der Photographie **1**[1], 2. Aufl., 179. Halle, Knapp 1892.
[2]) Sitzungsber. der Wiener Akademie **95**, 591 (1887).
[3]) Siehe Eder, loc. cit.
[4]) Americ. Journ. of Science (3) **13**, 371 (1877).
[5]) Loc. cit. S. 580.

linie auf der photographischen Schicht hätten dabei ihren Sinn umkehren müssen.

Weiter wurden spektrographische Versuche mit Halogensilberplatten, die mit Chlorophyll sensibilisiert waren, gemacht. Die Präparation der dazu erforderlichen Bromsilber-Chlorsilberemulsion geschah nach der Vorschrift von v. Hübl[1]). Als aber die Emulsionsplatten nach Vorschrift[2]) mit verdünnter alkoholischer Chlorophyllösung zum Zwecke der Sensibilisierung gebadet wurden, erhielt man trotz sorgfältigen Waschens mit destilliertem Wasser stets auf den Platten nach dem Entwickeln dicke Farbstoffschleier, die jede Beurteilung der Platte unmöglich machten. Nach vielen vergeblichen Versuchen in anderer Richtung gelang es endlich, diesem Übelstand dadurch abzuhelfen, dass man das Chlorophyll nicht in reinem Alkohol, sondern in einer Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Wasser löste und die in der Farbstofflösung gebadete Platte mit der gleichen Mischung auswusch. Nur unter diesen Umständen scheint die Waschflüssigkeit hinreichend schnell und tief in die Schicht einzudringen, um sie von dem überschüssigen Farbstoff und seinen Verunreinigungen zu befreien. Die Versuche wurden denn schliesslich in folgender Weise angestellt. Epheublätter wurden mit absolutem Alkohol zerrieben, die Lösung filtriert und einige Tropfen der frisch bereiteten Flüssigkeit zu einem Gemisch von einem Teil Wasser und einem Teil Alkohol zugesetzt. Da man nicht sicher ist, eine konzentrierte alkoholische Chlorophyllösung von stets dem gleichen Chlorophyllgehalte zu bekommen, so wurde die Konzentration der Badflüssigkeit durch Vergleich ihrer Farbe mit einem wohl charakterisierten Farbstoffgemisch festgelegt. Es erwies sich als zweckmässig, die Badflüssigkeit so zu wählen, dass die Tiefe ihrer Färbung einer Mischung von etwa 70 ccm Tartrazinlösung von 0·006 % Tartrazin mit 5 ccm Brillantsäuregrün von 0·0025 % entsprach. Anderseits wurde im dunkelroten Lichte eine mit Kautschuklösung geränderte Platte mit v. Hüblscher Emulsion gegossen. Unmittelbar nach dem Erstarren wurde drei Minuten lang in der Chlorophyllösung gebadet, mit einem Gemisch von einem Teil Wasser und einem Teil Alkohol abgespült und nach Seite 674 im Gitterspektrographen den beiden entgegengesetzt zirkularen Lichtstrahlen exponiert. Dabei wurde eine Gelbscheibe vorgeschaltet, um das Violett des Spektrums zweiter Ordnung abzublenden. Nach der Exposition wurde kurz mit verdünntem Alkohol, dann mit destilliertem

[1]) Die Kollodiumemulsion S. 52. Halle, Knapp 1894.
[2]) loc. cit. S. 98.

Wasser gewaschen, Albertscher Hydrochinonentwickler[1]) bis zum Erscheinen des Bildes aufgegossen, mit destilliertem Wasser abgespritzt und mit Fixiernatron ausfixiert. Das Resultat war, wie bereits erwähnt, ein negatives. Auch im Rot, wo die spezifische Sensibilisierungswirkung des aktiven Chlorophylls auftritt, war kein Unterschied in den beiden Spektren zu konstatieren. Das Sensibilisierungsgebiet des Chlorophylls unter diesen Umständen wurde durch Vergleichung der Chlorophyllplatte mit einer linienreichen Aufnahme des Sonnenspektrums auf einer weit ins Rot hinein empfindlichen Methylrot-Bromsilbergelatineplatte ermittelt. Abgebildet sind auf der Chlorophyllplatte die Sonnenlinien B und C; das Maximum der Sensibilisierung liegt in der Nähe der B-Linie im Rot. Sie erstreckte sich bis ins äusserste Rot, bis zu der Sonnenlinie a bei ungefähr $720\,\mu\mu$. Das stimmt wesentlich mit Becquerels[2]) Angaben über die Lage des Sensibilisierungsbandes beim Chlorophyll.

Versuche zum indirekten Beweisgang.

Es handelt sich, wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt wurde, dabei um drei verschiedene Versuchsreihen: 1. die Ausdehnung des photochemischen Absorptionsgesetzes auf zirkulares Licht, 2. spezieller Nachweis des photochemischen Absorptionsgesetzes für Fehlingsche Lösung, 3. Versuche über die Existenz des Razemats und der Einzeltartrate in Lösungen von traubensaurem Kupferoxydalkali.

1. Photochemisches Absorptionsgesetz für zirkulares Licht.

Es war zunächst zu zeigen, dass zirkulares Licht überhaupt photochemische Wirkungen ausübt. Dazu würde, wenn das durch den Apparat Fig. 15 bei geeigneter Stellung der Marken M_1, M_2, tretende Licht rein zirkular wäre, schon die Tatsache genügen, dass in der Kassette E befindliches Zelloidinpapier überhaupt geschwärzt wird. Da aber die Glimmerblättchen nur für eine bestimmte monochromatische Strahlung genau Viertelwellenlängeblättchen sind, so ist das Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert. Da weiter jede elliptische Lichtschwingung als Superposition einer linearen und einer zirkularen angesehen werden kann[3]), so könnte möglicherweise der photochemische Effekt auf Rech-

[1]) Siehe v. Hübl, Die Kollodiumemulsion S. 39. Halle, W. Knapp 1894. Benutzt wurden die davon nur wenig abweichenden Mischungsverhältnisse nach Dr. E. Alberts Gebrauchsanweisung zur Benutzung der Emulsion „Eos“ (München, Dezember 1896).

[2]) Compt. rend. 79, 185.

[3]) Siehe S. 664.

nung des linearen Anteils kommen, das rein zirkulare Licht somit ohne Wirkung sein. Dann müsste aber, wenn die Marken M_1, M_2 so gestellt sind, dass rein lineares Licht durch den Apparat tritt, die Schwärzung des Zelloidinpapiers in gleicher Zeit bei gleicher Lichtquelle eine ausserordentlich viel stärkere sein als bei der zirkularen Stellung der Marken M_1, M_2. Denn die gesamte Intensität des durchtretenden Lichtes ist in beiden Fällen die gleiche; diese würde aber nur im ersten Fall voll zur photochemischen Wirkung gelangen, während im zweiten Falle nur der geringe lineare Anteil der nahezu kreisförmigen elliptischen Schwingung wirksam sein würde. Ich überzeugte mich, dass die Schwärzung des Zelloidinpapiers in beiden Fällen merklich dieselbe ist, dass also zirkulares Licht im allgemeinen wirklich dieselbe photochemische Wirkung ausübt wie linear-polarisiertes. Die photochemische Wirkung des letztern hat schon Sutherland[1]) nachgewiesen.

Weiter ist an einem Beispiel zu illustrieren[2]), dass die spektrale Verteilung der optischen Absorption und der photochemischen Empfindlichkeit im natürlichen und zirkularen Licht jedenfalls wenig voneinander abweichen. Um dies bezüglich der optischen Absorption nachzuweisen, wurden in einem Gitterspektrographen auf einer farbenempfindlichen Bromsilber-Gelatinetrockenplatte drei verschiedene Absorptionsspektren einer 9 %igen Neodymnitratlösung[3]) aufgenommen. Das erste wurde erhalten, indem man natürliches Licht durch ein vor dem Spalte befindliches planparalleles Glasgefäss (von 1·2 cm Schichtdicke) mit Salzlösung treten liess. Bei dem zweiten und dritten Versuch war vor das Gefäss der Apparat (Fig. 15) nacheinander in seinen beiden Hauptstellungen (für lineares und zirkulares Licht) vorgeschaltet, so dass man ausser dem Absorptionsspektrum im natürlichen Licht dasjenige im linearen und zirkularen Licht bekam[4]). In keinem der drei Spektrogramme konnte bei blosser Betrachtung derselben eine Abweichung der Linien gegen die beiden andern wahrgenommen werden. Die Lage der Mitte des gegen 520 $\mu\mu$ liegenden Absorptionsstreifens des Neodyms wurde in den einzelnen Fällen mit Hilfe eines als Ausmessapparat ausgebildeten Kathetometers relativ zur H-Linie bestimmt; es ergab sich, dass etwa hier vorhandene Differenzen jedenfalls unter 1 $\mu\mu$ bleiben. Die Ände-

[1]) Phil. Mag. **19**, 52 (1841).

[2]) Siehe hierzu S. 654.

[3]) Eine solche wurde wegen ihrer vergleichsweise scharfen Absorptionsstreifen gewählt. Das Präparat verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Geheimrats Witt.

[4]) Der verschiedene Sinn der Zirkularität kann bei dieser Lösung ohne optische Aktivität keinen Einfluss ausüben.

rung des Absorptionsspektrums durch Änderung des Polarisationszustandes ist also jedenfalls nur gering. Die Prüfung bezüglich der photochemischen Empfindlichkeit wurde an einer mit Methylrotnitrat sensibilisierten Diapositiv-Gelatinetrockenplatte vorgenommen. Man überzeugte sich, dass das Sensibilisierungsspektrum namentlich bezüglich der Lage der Maxima merklich dasselbe blieb, wenn die Exposition im natürlichen, linearen und zirkularen Lichte vorgenommen wurde. Die Anordnung war wieder, wie bei dem vorigen Experimente, die, dass beim ersten Versuch direkt natürliches Licht durch den Spektrographen fiel, beim zweiten und dritten hingegen der Apparat (Fig. 15) in seinen beiden Hauptlagen vor den Spalt gestellt wurde.

2. Nachweis des photochemischen Absorptionsgesetzes für Fehlingsche Lösung.

Nach Seite 658 muss das photochemische Absorptionsgesetz für Fehlingsche Lösung nachgewiesen werden. Die Lichtempfindlichkeit der Fehlingschen Lösung, die Abscheidung von Kupferoxydul aus derselben, ist von Fehling[1]) selbst und später eingehender von Eder[2]) konstatiert worden. Es handelt sich darum, zu sehen, für welche Strahlen die Flüssigkeit sensibel ist. Da die Lichtempfindlichkeit eine verhältnismässig geringe ist, so wurde zunächst eine möglichst empfindliche Mischung von Natronlauge, Seignettesalz und Kupfersulfatlösung ausprobiert, und zwar wurde die für die spätern Versuche gebrauchte Lösung schliesslich folgendermassen hergestellt. Man löste 40 g Kupfervitriol in Wasser und füllte auf 200 ccm auf; ferner wurden 200 g Seignettesalz zu 400 ccm Lösung aufgefüllt. Von dieser Seignettesalzlösung mischte man 15 ccm mit 2·5 ccm der Kupferlösung und gab hierzu noch 10 ccm 10%iger Natronlauge. Ebenfalls um die absolute Lichtwirkung zu erhöhen, wurde die Versuchslösung gleichzeitig von allen Seiten bestrahlt. Hierzu diente folgende Anordnung (Fig. 16). Ein Stöpselzylinder *C* mit der Versuchsflüssigkeit wurde in ein Becherglas *B* gesetzt, das mit verschieden gefärbten Flüssigkeiten als Licht-

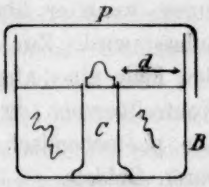


Fig. 16.

[1]) Lieb. Ann. **72**, 108.

[2]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **92**, 344 (1885). Eder hat die Lichtempfindlichkeit auch in verdünnten Lösungen konstatiert, die 1 g-Atom Kupfer auf 50 Liter, 1 g-Molekül Weinsäure auf 10 Liter enthielten. Dabei ist zu bedenken, dass die Fehlingsche Lösung von normaler Zusammensetzung besonders unempfindlich ist.

filter zur Ausblendung bestimmter Spektralgebiete aus dem Sonnenspektrum gefüllt werden konnte. Die Dicke d dieser Filterschicht betrug bei den Versuchen etwa 5 cm. Um das Eindringen direkten Tageslichts zu verhindern, wurde das Becherglas mit schwarzem Papier P bis unterhalb des äussern Flüssigkeitsspiegels überbunden. Bei diesem Verfahren wurde bei der Exposition im Tageslicht ohne äusseres Flüssigkeitsfilter bei etwa 20 ccm Versuchslösung bereits nach ein bis zwei Tagen eine deutliche Abscheidung von Cu_2O erhalten.

Wegen der starken Absorption der intensiv gefärbten Fehlingschen Lösung im Rot und Gelb wurde zunächst vermutet, dass auch die photochemisch wirksame Strahlung diesem Gebiete angehöre. Es wurden daher zwei Lichtfilter hergestellt, die so beschaffen waren, dass eines von ihnen die von der Fehlingschen Lösung absorbierten Strahlen, also das rote Ende des Spektrums, völlig abschnitt und nur das violette hindurchliess, das andere umgekehrt das rote Ende hindurchliess, das violette aber absorbierte. Das erste war Fehlingsche Lösung selbst (bereitet aus 200 Teilen der Seite 679 erwähnten Seignettesalzlösung, 100 Teilen der ebenfalls dort angegebenen Kupfervitriollösung und 400 Teilen etwa 10%iger Natronlauge); das zweite war eine wässerige Tartrazinlösung von 0·12 %. Die Lichtfilter liessen hintereinandergestellt noch eine Bande im Grün hindurch, so dass sich die von ihnen durchgelassenen Spektralgebiete etwas überdeckten. Man ist daher sicher, dass jede beliebige Strahlengattung des sichtbaren Gebietes entweder die eine oder die andere Lösung passiert, dass sich also unter dem einen oder dem andern Filter der photochemische Effekt zeigen muss, wenn er überhaupt durch Strahlen des sichtbaren Gebiets veranlasst wird. Zur grössten Überraschung trat aber in keinem der beiden Fälle eine Abscheidung von Cu_2O ein, auch nachdem bei einem Kontrollversuch dies im lufthaltigen Becherglas längst geschehen war. Die photochemisch wirksame Strahlung liegt also ausserhalb des sichtbaren Gebiets.

Da Fehlingsche Lösung das rote Ende des Spektrums absorbiert, das violette aber durchlässt, so wurde zuerst an eine Wirkung der ultraroten Strahlen gedacht. Um diese Vermutung zu prüfen, belichtete man die Lösung durch ein Filter, das das Ultrarot vollständig abblendete. Als Absorptionsflüssigkeit wurde hierbei destilliertes Wasser gewählt; da aber von diesem die kürzesten ultraroten Wellen noch durchgelassen werden, so löste ich auf Empfehlung von Herrn Professor Rubens, dem ich hierfür bestens danke, so viel Eisenchlorür im Wasser auf, bis die Lösung deutlich grün erschien. Um bei der langen Ver

suchsdauer eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes hintan zu halten, wurde der Lösung salzsaures Zinnchlorür zugesetzt, und ausserdem wurde sie noch zur Abhaltung des Luftsauerstoffs mit Paraffinöl überschichtet. Unter diesen Umständen blieb die Flüssigkeit grünlich, und es konnte auch nach mehrern Tagen kein Eisenoxydsalz darin nachgewiesen werden. Auch durch dieses Filter ging die photochemische Wirkung glatt hindurch; es blieb somit nur die Möglichkeit übrig, dass ultraviolette Strahlen den Effekt ausübten.

War das der Fall, so musste die Abscheidung von Cu_2O hinter einem Filter ausbleiben, welches das Ultraviolett abblendete. Man kann dem destillierten Wasser seine Durchlässigkeit für Ultraviolett durch Zusatz von Chininsulfat nehmen. Es zeigte sich nun in der Tat, dass eine 1%ige, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Chininsulfatlösung die Fehlingsche Flüssigkeit vollkommen gegen die Wirkung des Tageslichts schützte; die Wirkung liegt also wirklich im Ultraviolett. Neben dieser obern Grenze von etwa 400 $\mu\mu$ für die Wellenlänge des wirksamen Lichts lässt sich nun aber auch eine untere angeben. Nach Precht[1]) absorbiert Tartrazin aus der von der Sonne gelieferten Strahlung im wesentlichen die Wellenlängen von $\lambda = 495\ \mu\mu$ bis $\lambda = 362{\cdot}5\ \mu\mu$, abgeschwächt bis $\lambda = 352{\cdot}5\ \mu\mu$. Da die Wirkung durch diesen Farbstoff nicht hindurchgeht, so muss sie oberhalb von 350 $\mu\mu$ liegen. Damit ist die Existenz eines Empfindlichkeitsmaximums in dem Gebiet zwischen 400 $\mu\mu$ und etwa 350 $\mu\mu$ festgestellt.

In diesem Gebiete muss sich also, soll das photochemische Absorptionsgesetz zutreffen, auch eine starke optische Absorption vorfinden. Um diese nachzuweisen, wurden auf einer Bromsilber-Gelatinetrockenplatte in einem Gitterspektrographen vergleichende Aufnahmen von Sonnenspektren gemacht, wobei das Sonnenlicht einmal eine 1 cm dicke Schicht von destilliertem Wasser, das andere Mal eine ebensolche Schicht der Versuchsflüssigkeit passierte. Es zeigte sich bei verschiedenen Expositionszeiten, dass in allen Fällen die Schwärzung der Platte hinter der Wasserschicht sich beträchtlich weiter ins Ultraviolett erstreckte als hinter der Fehlingschen Lösung, so dass also in der Tat ein Gebiet zunehmender optischer Absorption im Ultraviolett vorhanden ist. Bei einer Aufnahme wurde z. B. mit Hilfe des Seite 678 erwähnten Ausmessapparates konstatiert, dass hinter Fehlingscher Lösung unterhalb 359 $\mu\mu$ jede Andeutung einer Schwärzung verschwindet, während sich diese hinter der Wasserschicht bis 341·5 $\mu\mu$ verfolgen lässt.

[1]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie usw. **1**, 262 (1903).

Es ist also in der Tat innerhalb des Gebiets photochemischer Wirksamkeit eine starke optische Absorption vorhanden. Das ist um so merkwürdiger, als man bei einem Körper wie Fehlingsche Lösung, der Blau und Violett vollkommen durchlässt, Rot und Gelb aber absorbiert, so nahe dem sichtbaren Spektrum im Ultraviolett von vornherein gewiss kein Absorptionsgebiet vermuten würde.

3. Versuche über die Existenz des Razemats und der Einzeltartrate in Lösungen von traubensaurem Kupferoxydalkali.

Hier sind die Versuche zu den Erörterungen der Seite 660 u. ff. zu beschreiben. Es wurden zwei als Urlösungen bezeichnete Lösungen von weinsaurem und traubensaurem Kupferoxydalkali bereitet. 6 g Weinsäure wurden in 40 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und dazu 10 ccm unserer Kupfersulfatlösung[1]) gegeben. Die Flüssigkeit wurde dann zu 100 ccm aufgefüllt. Eine analoge Lösung wurde aus Traubensäure bereitet, wobei man die äquivalente Menge des Traubensäurehydrats, 6·72 g, anwandte. Man überzeugte sich zunächst, dass auch in starker Verdünnung ein Farbenunterschied zwischen den beiden Flüssigkeiten besteht, und zwar ist die traubensaure Lösung mehr blau, die weinsaure mehr grün. Die Lösungen befanden sich dabei in zwei gleichartigen Messkölbchen; jeder Versuch wurde doppelt ausgeführt, indem einmal das eine, das andere Mal das andere der beiden Kölbchen mit traubensaurer, resp. weinsaurer Flüssigkeit gefüllt wurde, um etwaige Einflüsse der Farbe des Glases zu eliminieren. Die Urlösung wurde dabei auf das 50-, 100- und 250fache ihres Volumens verdünnt. Bei der 100fachen Verdünnung war der Unterschied der Färbung noch sehr deutlich, bei der 250fachen noch sicher erkennbar. Bei dieser letzten Lösung kommt ein Grammatom *Cu* auf 3125 Liter, ein Grammmolekül Weinsäure auf 625 Liter. Die Lösungen sind also in der Tat auch im Sinne der van't Hoffschen Theorie verdünnt; denn in weit konzentriertern Lösungen gilt bereits das Ostwaldsche, nur für verdünnte Lösungen brauchbare Verdünnungsgesetz[2]).

Um zu zeigen, dass die Farbe des traubensauren Kupferalkalis bei wachsender Verdünnung sich der des weinsauren nähert, wurde folgendermassen verfahren. Zwei kleine Zylinder wurden mit der auf $^1/_{10}$ verdünnten traubensauren und weinsauren Urlösung zu 1 cm Schichthöhe gefüllt. Ferner wurden zwei Büretten mit den entsprechenden,

[1]) Siehe S. 679.

[2]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^1, 671.

auf das 50fache verdünnten Lösungen (also auf das 500fache verdünnten Urlösungen) zu 50 cm Schichthöhe aufgefüllt. Dadurch wird erzielt, dass die Intensität der Färbungen beim Hindurchblicken von oben durch die Flüssigkeitsschichten in den konzentriertern und verdünntern Lösungen wenigstens ungefähr dieselbe ist. Das ist nötig, damit die Farbentöne, die wir vergleichen wollen, auch vergleichbar seien. Man lässt von einem weissen Blatt Papier zerstreutes Tageslicht durch die vier Gefässe hindurchfallen, und indem man von oben in sie hineinblickt, überzeugt man sich (die Prüfung geschah hier wie bei allen derartigen Versuchen durch mehrere unbefangene Beobachter), 1. dass die Differenz im Farbenton der konzentrierten Lösungen eine weit ausgesprochenere ist als die der verdünnten; 2. dass die nahezu gleiche, gemeinsame grünliche Färbung der beiden verdünnten Lösungen mehr der der konzentriertern grünlichen Weinsäurelösung ähnelt als der konzentriertern blauen Traubensäurelösung.

Nun ist aber abgesehen von der Farbe der Anblick der niedrigen Flüssigkeitsschichten in den Zylindern und der hohen in den Büretten ein etwas verschiedener. Auch kann bei den langen Schichten die Eigenfarbe des Wassers und des Glases eine Rolle spielen. Man tut daher gut, sich zu überzeugen, dass die angeführten Beobachtungen über die Farbentöne nicht etwa hierdurch bedingt sind. Ein derartiger Kontrollversuch konnte folgendermassen ausgeführt werden. Wenn wirklich der blaue Farbton des traubensauren Kupferoxydalkalis beim Verdünnen grünlicher wird, so muss, wenn man eine Farbstofflösung bereitet, die den Farbton und die Intensität der konzentriertern Lösung von traubensaurem Kupferoxydalkali hat, und sie dann so stark verdünnt wie die traubensaure Lösung, diese jetzt grünlich gegen die mehr blaue Farbstofflösung erscheinen. Hier hat man nur zwei Lösungen von derselben Schichthöhe in gleichartigen Gefässen miteinander zu vergleichen und ist deshalb von den vorher genannten Fehlerquellen unabhängig. Natürlich muss man eine Farbstofflösung wählen, die nicht etwa beim Verdünnen selbst Änderungen ihres Farbtones erleidet. Solche Farbstoffe lassen sich nun angeben. Wie bereits erwähnt[1]), treten nach Ostwald in verdünnten Lösungen Änderungen des Farbtons bei weiterer Verdünnung nur ein, wenn diese Änderungen des Dissoziationszustandes veranlasst. Wählen wir Farbstoffe, welche bereits in den Konzentrationen, die der konzentriertern traubensauren Lösung entsprechen, vollkommen dissoziiert sind, so werden diese bei weiterer Verdünnung ihre

[1]) Siehe S. 660.

Farbe nicht mehr ändern. Nun sind aber die Natriumsalze starker Säuren bereits bei mässiger Verdünnung vollständig dissoziiert; es werden also für unsern Zweck Natriumsalze der Sulfosäuren von Farbstoffen sich besonders eignen. Verwandt wurden Alkaliblau und Thiazolgelb, die durch Mischung die gewünschte blaugrüne Färbung ergaben. Die Farbstoffe wurden durch Umfällen mit Salzsäure gereinigt. Man überzeugte sich, dass sie bei einer Verdünnung, wie sie für die Herstellung einer Lösung von derselben Farbe wie derjenigen der auf $^1/_{10}$ verdünnten traubensauren Urlösung nötig war, weniger als $^1/_{1000}$ Äquivalent im Liter enthielten. Unter diesen Umständen sind aber Natriumsalze praktisch bereits vollkommen dissoziiert. Man überzeugte sich ausserdem, dass diese Lösungen beim weitern Verdünnen keine merkbare Änderung ihres Farbtons zeigten. Es wurde nun in einen kleinen Mischzylinder eine Portion der auf $^1/_{10}$ verdünnten traubensauren Urlösung gebracht und in einem zweiten gleichartigen Zylinder eine Mischung von Alkaliblau und Thiazolgelb bereitet, die möglichst dieselbe Farbe und Intensität hatte wie die traubensaure Lösung; eher nahm man die Mischung etwas grünlicher als die traubensaure Flüssigkeit. Dann wurden beide Lösungen auf das 50fache verdünnt, in Büretten gefüllt und wiederum verglichen. Die traubensaure Flüssigkeit war nun deutlich grünlicher als die Farbstofflösung. Der Versuch wurde durch Umfüllung der beiden Lösungen unter Vertauschung der Büretten kontrolliert.

Bei den bisherigen Versuchen war die traubensaure Lösung aus fertiger Traubensäure bereitet worden. Es schien von Interesse, auch einmal von den beiden Weinsäuremodifikationen auszugehen und die Traubensäure durch ihre Mischung in Lösung erst entstehen zu lassen. Eine Lösung von *l*-weinsaurem Kupferoxydalkali wurde entsprechend der *d*-weinsaurem Flüssigkeit[1]) bereitet. Von diesen beiden gleichartigen grünen Lösungen wurden gleiche Mengen benutzt. (Die Konzentrationen waren wieder $^1/_{10}$ der Urlösung.) Dabei entstand sofort eine blaue Flüssigkeit, die vollkommen die Farbe der aus fertiger Traubensäure bereiteten Lösung hatte. Aus diesem Versuch ist nun verschiedenes zu entnehmen: Es wird durch die blaue Färbung der Mischung von *d*- und *l*-Weinsäure nachgewiesen 1. dass nicht etwa die blaue Farbe der traubensauren Lösung irgend einer Verunreinigung ihren Ursprung verdankt, 2. dass das Razemat als solches in Lösung einen wirklichen Gleichgewichtszustand darstellt und nicht etwa nur beim Auflösen der

[1]) Siehe S. 682.

festen Traubensäure zunächst entsteht, um dann allmählich vollständig in die Einzeltartrate zu zerfallen, 3. dass sich der Gleichgewichtszustand in Lösung merklich momentan herstellt; 4. ist dieser Versuch ein Demonstrationsversuch, um die Existenzfähigkeit von Razematen in Lösung zu zeigen, und 5. endlich stellt er wohl die erste qualitativ-analytische Farbenreaktion zur Unterscheidung zweier Enantiomorphen dar. Um nämlich zu unterscheiden, ob in einem Präparat *d*- oder *l*-Weinsäure vorliegt, braucht man dasselbe nur in Kupfersulfat und Alkali zu lösen und zu der grünlichen Flüssigkeit eine entsprechende Menge gleich gefärbter Fehlingscher Lösung hinzuzufügen. Bleibt die Flüssigkeit grün, so lag *d*-Weinsäure vor, wird sie blau, *l*-Weinsäure. Die Reaktion ist wegen der intensiven Färbung der Fehlingschen Lösung recht empfindlich.

Zusammenfassung.

Es wird hier versucht, eine experimentell begründete Auffassung über die Primärentstehung der als Ganzes einseitig optisch-aktiven Flora und Fauna zu geben. Es werden zunächst das Interesse an der Aufgabe und die bisherigen Versuche zu ihrer Lösung, besonders die vergeblichen Bemühungen zur Spaltung von Razemverbindungen durch asymmetrische physikalische Kräfte (Magnetismus und polarisiertes Licht), besprochen. Da diese auch in dem theoretisch günstigsten Falle keine Resultate ergeben haben, so wird prinzipiell von einem direkten Nachweis der Spaltung abgesehen und die Aufgabe dahin präzisiert, einen indirekten experimentellen Nachweis für die gesuchte Erscheinung zu finden. Zur Lösung dieser Frage wird von dem als dem günstigsten erkannten Falle, dem Versuch zur Spaltung von Razemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht, ausgegangen und für diesen der indirekte Nachweis gesucht. Als Grundlage dient ein Experiment von Cotton, wonach *d*- und *l*-weinsaures Kupferoxydalkali einen verschiedenen Koeffizienten der optischen Absorption für zirkulares Licht bestimmten Vorzeichens, etwa *d*-Licht, besitzen. Mit Hilfe des photochemischen Absorptionsgesetzes, d. h. des experimentell bestätigten Satzes von der Übereinstimmung der Maxima der optischen Absorption und der photochemischen Empfindlichkeit, wird daraus gefolgert, dass auch die Beträge der Zersetzung dieser lichtempfindlichen Verbindungen in zirkularem Licht verschiedene sind. Weiter wird aus dem Ostwaldschen Satze von der unabhängigen optischen Absorption der Ionen in verdünnten Lösungen der Schluss gezogen, dass diese verschiedene Empfindlichkeit auch noch in der inaktiven Lösung des traubensauren Kupferoxydalkalis fortbesteht. Sie muss daher zu einer allmählichen

Aktivierung dieser Lösung bei der photochemischen Zersetzung durch zirkulares Licht führen. Die zu diesem Beweisgang erforderlichen hier ausgeführten Experimente bestehen in der Ausdehnung des photochemischen Absorptionsgesetzes auf zirkular-polarisiertes Licht, in dem Nachweis des Absorptionsgesetzes speziell für Fehlingsche Lösung und in dem Nachweis der Existenz der Einzeltartrate in Lösungen von traubensaurem Kupferoxydalkali.

Um dieses physikalisch-chemische Phänomen für die Auffassung des biologischen Falles verwerten zu können, war nachzuweisen, dass zirkular-polarisiertes Licht in geeigneter Form auf Erden auch entsteht. Das geschieht nach Jamin tatsächlich bei der Reflexion des linear-polarisierten Anteils des Himmelslichtes an den Wasserflächen des Meeres. Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch den Erdmagnetismus bewirkt, dass hierbei weder an einem Punkte der Erde noch auf der gesamten Erdoberfläche, noch auch während längerer Zeiträume gleiche Mengen der beiden zirkularen Lichtformen entstehen. Wir haben also in der Tat bei dem biologisch-photochemischen Prozesse des Pflanzenwachstums auf Erden eine dauernde Quelle einseitiger Asymmetrie.

Als Nebenresultate, die weiter verfolgt werden sollen, ergaben sich aus den angestellten Versuchen 1. ein Vergleich der Lichtempfindlichkeit optisch-aktiver photographischer Präparate (Silbertartratpapier und mit Chlorophyll sensibilisierte Bromsilberplatten) im *d*- und *l*-zirkularen Licht, sowie einige allgemeine Versuche über die Abhängigkeit der Absorptions- und Empfindlichkeitsspektren vom Polarisationszustand des benutzten Lichtes; 2. ein markantes Beispiel für das photochemische Absorptionsgesetz im Falle der Fehlingschen Lösung; 3. die Verfolgung der Dissoziationsverhältnisse eines in Lösung existierenden Razemats (traubensaures Kupferoxydalkali) bei wachsender Verdünnung und eine qualitative Farbenreaktion auf den Unterschied entgegengesetzt optisch aktiver Körper (*l*-Fehlingsche Lösung ändert bei Vermischen mit *d*-Fehlingscher Lösung ihre Farbe infolge der Entstehung von traubensaurem Salz).

Zum Schluss sei nochmals hervorgehoben, dass der hier gegebene Nachweis der Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht zwar ein indirekter, aber experimenteller ist. Die prinzipielle Zulässigkeit der Lösung der hier vorliegenden phylogenetischen Frage nach der primären Entstehung der einseitig optisch aktiven Flora und Fauna durch ein indirektes Experimentalverfahren erscheint um

so mehr begründet, als bei dem analogen ontogenetischen Problem[1]) die Schwierigkeit ebenfalls zunächst durch ein indirektes Verfahren behoben wurde. Emil Fischer hat gezeigt, dass in der Zuckergruppe der Aufbau kohlenstoffreicherer Zucker durch die Cyanhydrinreaktion unter dem Einfluss der bereits vorhandenen Asymmetrie des Moleküls manchmal in asymmetrischem Sinne verläuft, und wenn es auch zunächst nicht gelungen ist, aus den neuen Produkten durch Abspaltung des ursprünglichen asymmetrischen Restes ein neues asymmetrisches Molekül zu erzeugen, so ist doch diese Tatsache an sich schon als die prinzipielle Lösung der Aufgabe anzusehen. „Durch diese Beobachtung", sagt Emil Fischer[2]), „ist der scheinbare prinzipielle Widerspruch zwischen der künstlichen und natürlichen Synthese der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen glücklich beseitigt."

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Miethe, welcher mir in liebenswürdigster Weise gestattete, die Mittel des Laboratoriums für meine Versuche zu benutzen, danke ich auch an dieser Stelle bestens für das lebhafte Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

[1]) Siehe S. 642.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 87 (1898).

Juli 1904.

Über die Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphthalin.

Von

A. Saposchnikow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Eines von den Nitrophenolen, nämlich Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist schon früher vom Standpunkt der Phasenlehre in Doppelsystemen mit β-Naphthol und Benzol untersucht worden[1]). Angesichts der Fähigkeit der Pikrinsäure, mit Naphthalin doppelte Molekularverbindungen zu bilden[2]), erschien es uns von Interesse, eine derartige Untersuchung auch für dieses Doppelsystem, Pikrinsäure und Naphthalin, auszuführen und in den Kreis derselben auch niedrigere Nitrationsstufen des Phenols, Dinitrophenol und Mononitrophenol zu ziehen, zur Aufklärung der Frage, welchen Einfluss auf den Charakter dieser Schmelzen die Zahl der Nitrogruppen im Phenol ausübt. Die Art der Untersuchung war für die drei verschiedenen Nitroderivate des Phenols nicht ganz dieselbe. Bei den Schmelzen der Pikrinsäure mit Naphthalin wurde ausschliesslich die Erstarrungstemperatur bei verschiedener Zusammensetzung bestimmt. Bei Dinitrophenol und Mononitrophenol wurde, ausser der schliesslichen Erstarrungstemperatur ihrer Schmelzen mit Naphthalin, in allen Fällen auch sehr genau der ganze Gang der Erkaltung und Erstarrung dieser Schmelzen betrachtet. Denn einerseits war es von Interesse, den ganzen Gang der Erstarrung verschiedener Schmelzen im Zusammenhang mit ihrer Natur kennen zu lernen, was oft und mit grossem Nutzen bei der Untersuchung metallischer Legierungen angewendet wird; anderseits aber hatte es den Zweck aufzuklären, auf welche Weise die verschiedene vorläufige Erwärmung der Schmelzen den ganzen Gang ihrer Erstarrung beeinflussen kann.

Alle Produkte, welche bei der Untersuchung zur Anwendung kamen, wurden von Kahlbaum bezogen, bei den Nitrophenolen wurde der Stickstoffgehalt bestimmt und ihr Schmelzpunkt sorgfältig nach der gewöhnlichen Methode, im Kapillarrohr, geprüft.

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 673 (1897).

[2]) Handbuch der organ. Chemie von Beilstein **2**, 182. In letzter Zeit ist diese Verbindung ausführlich von W. Ipatjew untersucht worden.

1. Die Schmelzgemische von Pikrinsäure mit Naphthalin

von **A. Saposchnikow** und **W. Rdultowsky.**

Die Gemische von Pikrinsäure und Naphthalin, in wechselnden Verhältnissen mit Gehaltsstufen von je 5—10% Unterschied, wurden durch genaues Abwägen der Bestandteile, in Mengen von 10 g, bereitet. Diese Gemische wurden in Probiergläsern in einem Becherglas mit Schwefelsäure bis zur vollkommenen Schmelzung und Bildung einer vollkommen homogenen Flüssigkeit erwärmt, sodann wurde aufgehört zu erwärmen und während der Abkühlung, unter fortwährendem Mischen der Flüssigkeit mit einem Platindraht, das allmähliche Fallen der Temperatur beobachtet, wobei man immer ganz deutlich den Anfangsmoment der Erstarrung der Schmelze (der Ausscheidung der einen oder der andern festen Phase) nach einem deutlich bemerkbaren Stillstehen des Thermometerfadens konstatieren konnte. Bei der Erstarrung der pikrinsäurereichen Schmelzen (95°) wird nach einem solchen Stillstehen zuweilen eine Temperatursteigerung beobachtet, welche 2—3° erreicht. Anfangs fassten wir diese Erscheinung als die Folge der Entwicklung der latenten Schmelzwärme der sich abscheidenden festen Phase auf; später erwies es sich aber, besonders bei der Untersuchung der Schmelzgemische mit Dinitrophenol und Mononitrophenol, dass wir es mit einer Überkaltung der Schmelzen zu tun hatten, welche sehr oft gar nicht zu vermeiden ist.

Die Versuchsresultate für diese Schmelzgemische sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

%-Gehalt nach Gewicht		Molprozente		Erstarrungs-
Pikrinsäure	Naphthalin	Pikrinsäure	Naphthalin	temperatur
0%	100%	0%	100%	80°
10	90	5·86	94·14	79
20	80	12·30	87·70	77·5
25	75	15·70	84·30	122
30	70	19·31	80·69	129
40	60	27·14	72·86	139
50	50	35·84	64·16	144·5
60	40	45·59	54·41	149
64·15	35·85	50	50	149·5
70	30	56·65	43·35	149
80	20	69·10	30·90	142·5
90	10	83·41	16·59	129
95	5	91·41	8·59	115
97·5	2·5	95·62	4·38	118
100	0	100	0	122·5

Die Bestimmung der Erstarrungstemperatur für die molekulare Mischung $C_6H_2(NO_2)_3ON.C_{10}H_8$ wurde vielmals wiederholt, wobei wir immer gut übereinstimmende Resultate, nämlich nahezu $149{\cdot}5 \pm 0{\cdot}1^0$, erhielten. Ausserdem wurde die molekulare Verbindung der Pikrinsäure mit Naphthalin durch Mischen beider Komponenten im molekularen Verhältnis in alkoholischer Lösung dargestellt und die betreffende Erstarrungstemperatur bestimmt, wobei ganz dasselbe Resultat, $149{\cdot}5^0$, erhalten wurde.

Bei der graphischen Darstellung dieser Resultate erhalten wir ein Diagramm, welches dem typischen System aus zwei Komponenten entspricht, welche eine bestimmte molekulare Verbindung mit konstanter Schmelztemperatur bilden (Fig. 1).

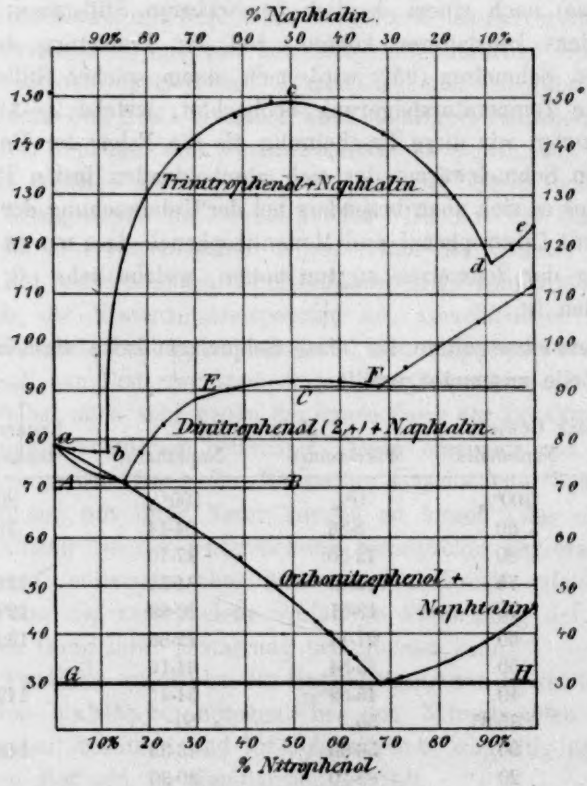


Fig. 1.

In der Erstarrungskurve der untersuchten Schmelzgemische kann man folgende Grenzen des Bestehens verschiedener Phasen unterscheiden:

Der Teil *ab* entspricht den Lösungen der molekularen Verbindung des Naphthalins mit Pikrinsäure in überschüssigem Naphthalin.

Der Teil *bc* entspricht den Lösungen des Naphthalins in der molekularen Verbindung (Pikrinsäure-Naphthalin).

Der Teil *cd* entspricht den Lösungen der Pikrinsäure in derselben Molekularverbindung.

Der Teil *de* entspricht den Lösungen der molekularen Verbindung in überschüssiger Pikrinsäure.

Das Maximum der Erstarrungstemperatur entspricht genau der Molekularverbindung der Pikrinsäure mit Naphthalin.

Die eutektischen Punkte *b* und *d* entsprechen der Bildung von Konglomeraten aus der Molekularverbindung der untersuchten Komponenten mit Naphthalin im ersten Falle und mit Pikrinsäure im zweiten.

2. Die Schmelzgemische von Dinitrophenol (2·4) mit Naphthalin

von **A. Saposchnikow** und **P. Gelvich.**

Die untersuchten Gemische von Naphthalin und Dinitrophenol (2·4) wurden, wie im ersten Falle, durch Abwägen der Komponenten auf einer genauen Wage dargestellt. Bei dieser Untersuchung wurde besondere Aufmerksamkeit dem ganzen Gang der Erstarrung gewidmet. Das Zusammenschmelzen der bereiteten Gemische und der ganze Prozess ihrer Erkaltung wurde in Probierzylindern ausgeführt, welche in Schwefelsäure gestellt waren und während der ganzen Versuchsdauer nicht herausgenommen wurden. Zur Beobachtung der Temperaturänderung waren in das Gemisch, sowie auch in die umgebende Schwefelsäure empfindliche und genau geprüfte Thermometer eingetaucht. Zur bessern Mischung der Schmelzen während der Versuche, welche zuweilen ziemlich lange dauerten, wurde eine Mischvorrichtung aus Aluminiumdraht angewandt, die durch eine einfache mechanische Vorrichtung in Gang gebracht wurde.

Das faktische Material über den Gang der Erstarrung dieser Gemische und verschiedene Details sind genau und ausführlich in der Originalabhandlung (Journ. der russischen physiko-chemischen Gesellschaft **35, 1075**) angeführt.

Die Erstarrungstemperaturen der Schmelzgemische von Naphthalin und Dinitrophenol (2·4) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

% Dinitrophenol	% Naphthalin	Anfängliche Erstarrungstemperatur
0	100	79·5
10·9	89·1	72·9
14·8	81·1	72·0
18·9	85·5	77·4
24·5	75·5	83·9
35·8	64·1	90·4
50·0	50·0	91·7
60·0	40·0	91·3
67·6	32·4	90·9
73·6	26·4	95·6
88·3	11·7	104·9
100	0	111·4

Graphisch sind diese Resultate in Fig. 1 dargestellt.

Aus der Tabelle und dem Diagramm ist zu ersehen, dass das Naphthalin mit Dinitrophenol eine Molekularverbindung bildet, und dass diese Verbindung einen bestimmten Schmelzpunkt hat, der sich beim Zusatz von Naphthalin oder Dinitrophenol erniedrigt.

Ausser einem ersten Erstarrungspunkt haben alle Schmelzflüsse des Dinitrophenols mit Naphthalin noch einen zweiten Punkt — den Punkt der vollkommenen Erstarrung, welcher gleich ist für die Schmelzen unter 50% Dinitrophenol einerseits und über 50% Dinitrophenol anderseits, woraus zu schliessen ist, dass diese beiden Substanzen mit ihrer chemischen Verbindung keine festen Lösungen bilden, sondern dass aus den Schmelzen zunächst die im Überschuss vorhandene Komponente auskristallisiert und danach, wenn die Lösung die eutektische Zusammensetzung erreicht, die zweite Komponente zu kristallisieren anfängt.

Zugunsten dessen spricht auch die vor der Erstarrung des eutektischen Gemisches beobachtete Überkaltung. Die Punkte der endgültigen Erstarrung sind in Fig. 1 als Kurven AB und CD dargestellt.

Das Schmelzgemisch von 50 Molprozenten Naphthalin und 50 Dinitrophenol wurde durch Umschmelzen der durch Kristallisation aus Alkohol dargestellten Substanz bereitet; dessenungeachtet ist auf dem Erkaltungsdiagramm eine Biegung der Kurve bei gegen 90° zu bemerken. Der Charakter der Biegung zeigt, dass dieselbe nur durch die Entbindung latenter Wärme, nicht aber durch eine Änderung des sich ausscheidenden Stoffs, im engern Sinne, bedingt wird. Die Entwicklung latenter Wärme kann vielleicht durch einen Zerfall der Verbindung $C_{10}H_8 . C_6H_3(NO_2)_2OH$ bei Temperaturen, die höher als die Schmelztemperaturen liegen, bedingt sein, wobei sich zum Teil eine Lösung bildet, welche von der einen Komponenten mehr enthält, als von der

andern, neben einer andern Lösung in umgekehrtem Verhältnisse; von beiden Lösungen bilden sich in diesem Falle natürlich nur geringe Mengen. Zu Anfang des Erstarrens mischen sich die Komponenten nicht genügend, um eine chemische Verbindung zu bilden, und erstarren zum Teil als Schmelzen, welche von der einen oder der andern Komponente mehr enthalten.

3. Die Schmelzgemische von Orthonitrophenol mit Naphthalin

von **A. Saposchnikow** und **P. Gelvich.**

Die Arbeitsmethode für diese Gemische war dieselbe, wie in der vorhergehenden Untersuchung. Nur ist zu bemerken, dass Orthonitrophenol mit Naphthalin keine chemische Verbindung bildet und sich dadurch wesentlich vom Dinitrophenol unterscheidet; im übrigen ist der Charakter seiner Schmelzen derselbe.

Die Schmelztemperaturen der Gemische von Orthonitrophenol mit Naphthalin sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Dieselben Zahlen sind graphisch in Fig. 1 dargestellt.

% Orthonitrophenol	% Naphthalin	Schmelztemperatur
0	100	79·5
12·2	87·8	72·8
15·3	84·7	71·0
20·0	80·0	68·1
29·9	79·1	67·2
24·1	75·9	65·45
39·3	60·7	55·3
55·4	44·6	42·9
58·5	41·5	36·9
62·8	37·2	35·6
63·9	36·1	34·5
67·2	32·8	29·7
69·1	30·0	29·9
72·0	28·0	30·3
86·0	14·0	37·0
100	0	44·5

Wie aus der angeführten Tabelle und dem Diagramm zu sehen ist, lösen sich Orthonitrophenol und Naphthalin gegenseitig im flüssigen Zustande; im festen Zustande bilden sie keine Lösungen. Deswegen haben ihre Schmelzgemische, unabhängig von der Zusammensetzung, dieselbe Temperatur der vollkommenen Erstarrung; diese Temperatur liegt bei 29·7°, entsprechend der Kurve *GH* auf Fig. 1.

Das Schmelzgemisch, welches dem eutektischen Punkte entspricht,

besteht aus 67·2 % (Molprozente) Orthonitrophenol und 32·8 % (Molprozente) Naphthalin; diese Zusammensetzung wurde erst graphisch aus der Lage der Nachbarpunkte gefunden und darauf experimentell geprüft, wobei vollkommene Übereinstimmung gefunden wurde.

Wenn wir schliesslich die Resultate dieser Untersuchung näher ansehen, kommen wir zu folgenden Schlüssen. Trinitrophenol und Dinitrophenol, welche mit Naphthalin bestimmte Molekularverbindungen bilden, behalten diese Fähigkeit auch in ihren Schmelzen, und vom Standpunkt der Phasenlehre aus sehen wir in beiden Fällen Systeme aus zwei Komponenten, welche in den Schmelzen eine bestimmte chemische Verbindung bilden. Beim Betrachten der Erstarrungsdiagramme dieser Systeme ist es aber nicht schwer zu bemerken, dass die Vereinigung der Zahl der Nitrogruppen beim Übergang von Pikrinsäure zu Dinitrophenol sich deutlich an dem Charakter der Diagramme bemerkbar macht, und dass die Bildung einer Molekularverbindung in den Schmelzen des Dinitrophenols nicht so deutlich zu erkennen ist, wie beim Trinitrophenol.

Für das Mononitrophenol, welches keine Molekularverbindung bildet, ist diese Eigenschaft auch an den Schmelzen mit Naphthalin zu erkennen. Solange die Schmelzen flüssig sind, bilden beide Komponenten homogene flüssige Lösungen, bei ihrem Erstarren aber bilden sich Konglomerate aus den Komponenten, welche sich, jeder für sich, ausscheiden.

4. Die Schmelzgemische von Trinitrokresol und Naphthalin

von **A. Saposchnikow** und **W. Rdultowsky.**

Wenn man Trinitrokresol, $C_6H(NO_2)_3(OH)(CH_3)$, in alkoholischer Lösung mit Naphthalin zusammenbringt, bildet sich eine molekulare Verbindung, $C_6H(NO_2)_3(OH)(CH_3).C_{10}H_8$, welche sich aus der Lösung in Form von homogenen Kristallen, mit einer bestimmten Schmelztemperatur, gleich 124·5°, ausscheiden[1]). Wegen der Analogie mit Pikrinsäure war es von Interesse, dieses Doppelsystem (Trinitrokresol-Naphthalin) zu untersuchen und die Grenzen des Bestehens der verschiedenen Phasen in den Schmelzen dieser Verbindungen zu bestimmen.

Die Arbeitsmethode zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur dieser Schmelzgemische war vollkommen dieselbe, wie sie bei der Pikrinsäure beschrieben ist; deswegen führen wir, ohne uns bei der Beschreibung der Versuche aufzuhalten, die Versuchszahlen in der folgenden Tabelle an.

---

[1]) Diese Verbindung wurde von Noelting dargestellt.

Gewichtsprozente Trinitrokresol	Naphthalin	Molprozente Trinitrokresol	Naphthalin	Erstarrungstemperatur
0%	100%	0%	100%	80°
10	90	5·55	94·45	76·4
20	80	11·69	88·31	93
30	70	18·42	81·58	105
40	60	25·99	74·01	113
50	50	34·49	65·51	120
60	40	44·13	55·87	124
65·498	34·502	50	50	124·5
70	30	55·13	44·87	124
80	20	72·63	27·37	118
90	10	82·58	17·42	103
95	5	91·13	8·87	91
97·5	2·5	95·35	4·65	93
100	0	100	0	103

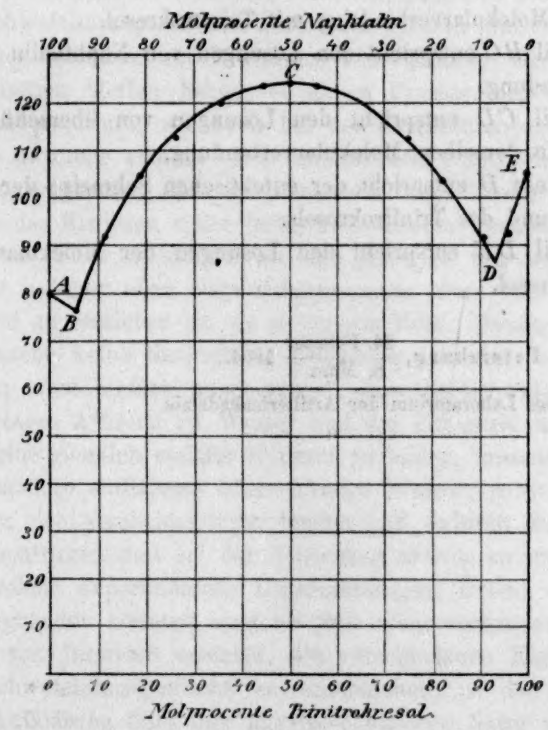


Fig. 2.

Dieselben Zahlen sind graphisch in Fig. 2 dargestellt.

Dieses Doppelsystem, gleich dem von Pikrinsäure und Naphthalin, kann, nach dem Charakter des Diagramms der Erstarrungstemperaturen,

als Beispiel eines Systems aus zwei Komponenten dienen, welche eine stabile und in Schmelzflüssen nicht zersetzbare Verbindung bilden. Dieser molekularen Verbindung von Trinitrokresol und Naphthalin entspricht auch das Maximum der Erstarrungstemperatur. Dieselbe Verbindung wurde durch Mischen alkoholischer Lösungen von Trinitrokresol und Naphthalin dargestellt und eine Reihe Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt. Die erhaltenen Resultate stimmten vollkommen mit denjenigen überein, welche die Schmelzflüsse selbst ergaben; die dabei bestimmte Schmelztemperatur schwankte um $124{\cdot}5^{0} \pm 0{\cdot}2^{0}$.

Die verschiedenen Teile der Erstarrungskurven dieser Schmelzen haben folgende Bedeutung.

Der Teil AB entspricht den Lösungen der Molekularverbindung im Naphthalin.

Der Punkt B entspricht der eutektischen Schmelze von Naphthalin und seiner Molekularverbindung mit Trinitrokresol.

Der Teil BC entspricht den Lösungen von Naphthalin in der Molekularverbindung.

Der Teil CD entspricht den Lösungen von überschüssigem Trinitrokresol in derselben Molekularverbindung.

Der Punkt D entspricht der eutektischen Schmelze der Molekularverbindung und des Trinitrokresols.

Der Teil DE entspricht den Lösungen der Molekularverbindung im Trinitrokresol.

St. Petersburg, $\frac{\text{24. Februar}}{\text{8. März}}$ 1904.

Chemisches Laboratorium der Artillerieakademie.

Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische.

Von

A. Saposchnikow.

(Erste Abhandlung.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Abgesehen von rein theoretischem Interesse, kann eine Untersuchung von Salpeterschwefelsäuregemischen auch einen grossen praktischen Wert bei Anwendung derselben zur Nitrierung von Zellulose, Glyzerin und andern organischen Stoffen haben, — einem Prozess, der sowohl im chemischen Laboratorium, wie auch bei der Fabrikation verschiedener Explosivstoffe in Frage kommt. Der unmittelbare, empirische Versuch hat schon längst gezeigt, dass in Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure das Nitrieren vieler Stoffe, insbesondere von Zellulose, bedeutend leichter und vollständiger vor sich geht, als mit Salpetersäure allein, mittels welcher ohne Schwefelsäurezusatz öfters kein so hoher Nitrierungsgrad zu erreichen ist, als in ersterm Falle. Dessenungeachtet hat diese Tatsache keine theoretische Erklärung gefunden, und in den meisten Fällen wird einfach angenommen, dass die Schwefelsäure infolge ihrer grossen Affinität zu Wasser und der Fähigkeit, mit Wasser eine ganze Reihe ziemlich stabiler Hydrate zu bilden, imstande ist, das in der Salpetersäure enthaltene überschüssige Wasser, sowie auch das beim Nitrieren sich abscheidende zu binden und dadurch die Salpetersäure zu konzentrieren und bei der Nitrierung aktiver zu machen.

Irgend welche experimentelle Untersuchungen, welche diese Voraussetzung begründen könnten, sind bis jetzt nicht vorhanden, weshalb es mir auch von Interesse erschien, die verschiedenen Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische zu untersuchen, in der Hoffnung, irgend eine Aufklärung über ihre physiko-chemische Natur auf diesem Wege zu finden.

Vor der Hand beschränkte ich mich auf die Untersuchung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung des Dampfes der Salpetersäure in ihren Gemischen mit Schwefelsäure, sodann der spezifischen

Gewichte und der Leitfähigkeit, wobei ich der grössern Einfachheit wegen in erster Zeit die Gegenwart des Wassers nach Möglichkeit auszuschliessen bemüht war und in den Kreis meiner Untersuchungen nur binäre Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure aufnahm; in der Folge beabsichtige ich, diesen Untersuchungen auch ternäre Gemische von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser zu unterwerfen[1]).

1. Der Dampfdruck konzentrierter Salpetersäure in Gemischen mit Schwefelsäure.

Zur Untersuchung wurde die stärkste, im Handel vorkommende Salpetersäure (von Kahlbaum) genommen, deren Analyse folgende Zahlen gab:

Spezifisches Gewicht $d\,^{15}/_{15}$	1·5144
Gehalt an N_2O_4	0·88%
Gehalt an Monohydrat HNO_3	98·95%

Chemisch reine Schwefelsäure hatte das spezifische Gewicht $d\,^{15}/_{15} = 1{\cdot}8410$, entsprechend einem Gehalt von 98% an Monohydrat H_2SO_4. Die Säuregemische verschiedener Konzentration wurden, durch Abwägen der Säuren mit einer Genauigkeit auf 0·01 g, in Mengen von gegen 200 g bereitet, wobei zu bemerken ist, dass dieselben, sogar bei einem Gehalt von 25—30% Schwefelsäure, eine deutliche Gelbfärbung zeigten. Wie schon früher von Lunge und Weintraub[2]) gezeigt wurde, kann diese Erscheinung dadurch erklärt werden, dass die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Stickstoffdioxyd nach der Gleichung:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows \begin{matrix} NO \\ H \end{matrix}\!\!>\!SO_4 + HNO_3$$

umkehrbar verläuft, und deswegen, ungeachtet der grossen Menge Schwefelsäure in den Gemischen, eine vollständige Absorption der Stickstoffoxydationsprodukte nicht stattfindet.

Die Dampfdruckbestimmung der Salpetersäure wurde nach der dynamischen Methode ausgeführt, wobei durch die Säuregemische ein bestimmtes Volumen reiner, trockener Luft geleitet und die Menge der mitgeführten Salpetersäuredämpfe bestimmt wurde; zur Absorption der letztern wurde eine 20—25%ige Ätzkalilösung in einer Flasche von Walter oder einem gewöhnlichen Apparat von Will angewandt.

---

[1]) Ich muss bemerken, dass mich auf die Möglichkeit der Untersuchung der Frage des Dampfdrucks der Salpeterschwefelsäuregemische zuerst Herr Prof. Ostwald hinwies, dem ich dafür meinen besten Dank sage.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1899, Nr. 17 und 18.

Zur Bestimmung der Salpetersäure, welche von der Kalilauge absorbiert war, bediente ich mich, nach einer Reihe vorläufiger Versuche, der Methode von Schultze-Tiemann, die auch bei geringen Quantitäten Salpetersäure genügend zuverlässige Resultate liefert.

Die Ergebnisse der Versuche über den Dampfdruck der Salpetersäure in Gemischen mit Schwefelsäure, bei 25°, sind folgende.

Gewichtsprozente		Molprozente		Dampfdruck von HNO_3 (25°)		
HNO_3	H_2SO_4	HNO_3	H_2SO_4	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel mm
100	0	100	0	46·27	46·13	46·20
97·23	2·77	98·22	1·78	41·80	40·69	41·24
90·05	9·95	93·28	6·72	40·74	40·85	40·80
81·21	18·79	87·06	12·94	41·11	40·64	40·87
70·06	29·94	78·39	21·61	39·58	38·63	39·10
60·24	39·76	70·23	29·77	34·52	34·15	34·48
50·28	49·72	61·13	38·87	29·17	31·42	30·30
40·10	59·90	51·00	49·00	24·80	25·76	25·30
30·20	69·80	40·22	59·78	19·37	19·40	19·38
20·23	79·77	28·30	72·70	12·56	12·45	12·50
10·47	89·53	15·40	84·60	4·71	5·30	5·00

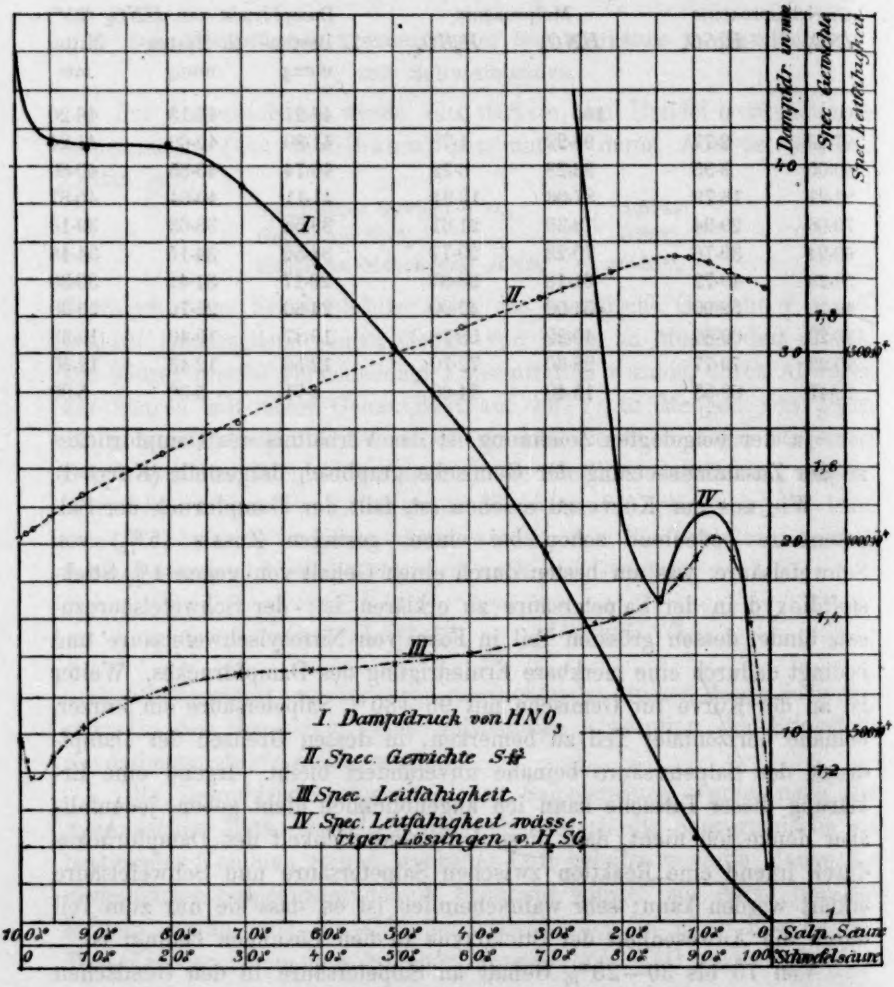
In der beigelegten Zeichnung ist das Verhältnis des Dampfdruckes zu der Zusammensetzung der Gemische graphisch dargestellt (Kurve I).

Wie aus der Kurve zu ersehen ist, fällt der Dampfdruck der Salpetersäure bedeutend schon bei einem geringen Zusatz (5%) von Schwefelsäure, was am besten durch einen Gehalt von gegen 1% Stickstoffdioxyd in der Salpetersäure zu erklären ist; der Schwefelsäurezusatz bindet dessen grössten Teil in Form von Nitrosylschwefelsäure und bedingt dadurch eine merkbare Erniedrigung des Dampfdruckes. Weiter ist an der Kurve für Gemische mit 95—80% Salpetersäure ein kurzer, beinahe horizontaler Teil zu bemerken, in dessen Grenzen der Dampfdruck der Salpetersäure beinahe unverändert bleibt. Irgend eine Erklärung dieser Tatsache kann ich augenblicklich nicht geben, jedenfalls aber denke ich nicht, dass diese Unveränderlichkeit des Dampfdruckes durch irgend eine Reaktion zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure erklärt werden kann; sehr wahrscheinlich ist es, dass sie nur zum Teil durch die Anwesenheit der Stickoxyde in den Lösungen bedingt ist.

Von 75 bis 30—25% Gehalt an Salpetersäure in den Gemischen wird der Dampfdruck durch eine etwas konvexe Kurve dargestellt und ändert sich beinahe proportional dem Salpetersäuregehalt. Diese Änderung wird noch deutlicher, wenn man in den angegebenen Grenzen das Verhältnis der Salpetersäurekonzentration (die Zahl ihrer Moleküle

auf ein Liter Lösung) zu der Grösse ihres Dampfdruckes in verschiedenen Gemischen berechnet:

Konzentration HNO_3 im Liter	C_n	17·76	15·55	13·23	10·74	9·551	5·597
Dampfdruck von HNO_3	P_n	39·10	34·38	30·30	25·30	19·37	12·5
Verhältnis $\left(\frac{C_n}{P_n}\right)$		0·454	0·442	0·436	0·425	0·493	0·445



Auf Grund dieser Zahlen schliesse ich, dass in den angegebenen Grenzen die Salpetersäure in der Schwefelsäure sich ohne jede Änderung, nach dem Gesetz von Henry, löst.

Bei 25—30 % Salpetersäuregehalt ist in der Dampfdruckkurve eine

Biegung und ein Übergang aus der konvexen Form in eine schwach konkave zu bemerken. Wenn man die bedeutend geringere Genauigkeit der Dampfdruckbestimmung in Gemischen mit einem geringen Gehalt an Salpetersäure berücksichtigt, bei denen man auf zehn Liter durchgesaugte Luft nur 0·1 g Dampf absorbieren kann, erscheint diese Biegung der Kurve zunächst wenig glaubwürdig. Aber die weitere Untersuchung der spezifischen Gewichte und der Leitfähigkeit der Salpeterschwefelsäuregemische gab mir Veranlassung, zu schliessen, dass bei verhältnismässig grossem Schwefelsäuregehalt in den Gemischen die Salpetersäure sich zu dehydratieren anfängt, wobei sie wahrscheinlich Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, bildet; diese Reaktion bedingt dann eine Verminderung des Gehalts von Salpetersäuremolekülen in den Gemischen und kann eine geringe Verminderung des Dampfdruckes, im Vergleich zu dem nach dem Gesetz von Henry zu erwartenden, nach sich ziehen.

Vorläufige Versuche der Dampfdruckbestimmung schwächerer Salpetersäure (spez. Gewicht gegen 1·48) zeigten, dass schon ein unbedeutender Wasserzusatz (gegen 14—15 %) den Dampfdruck stark erniedrigt, dass es aber genügt, zu einer solchen Säure ein gleiches Gewichtsquantum konzentrierter Schwefelsäure zuzusetzen, um den Dampfdruck beinahe um das Doppelte zu erhöhen, wobei derselbe ebenso gross wird, wie der Dampfdruck chemisch reiner Salpetersäure im Gemische mit derselben Menge konzentrierter Schwefelsäure.

2. Zusammensetzung des Dampfes konzentrierter Salpetersäure in Gemischen mit Schwefelsäure.

Bei der Untersuchung des Dampfdruckes von Salpetersäure in Gemischen mit Schwefelsäure wurde vorausgesetzt, dass die von der Luft mitgeführten Dämpfe aus reinem Monohydrat, HNO_3, bestehen; unter dieser Voraussetzung wurden alle Berechnungen in den beschriebenen Versuchen ausgeführt. Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine Reihe Versuche zur Bestimmung der Zusammensetzung der Salpetersäuredämpfe angestellt, um auf Grund deren noch ein sicheres Urteil über ihren Zustand in den Gemischen mit Schwefelsäure fällen zu können.

Zu diesen Versuchen wurde derselbe Apparat wie zur Dampfdruckbestimmung angewandt; der Unterschied bestand nur darin, dass die Absorption der Dämpfe durch chemisch reine Schwefelsäure in einem U-förmigen Glasrohr geschah. Die Schwefelsäure wurde auf $-10°$ abgekühlt und ist in diesem Falle imstande, die Dämpfe der Salpetersäure und ihres Anhydrids, sowie auch die niedrigern Oxydationsstufen des Stickstoffs zu absorbieren. Die Menge der absorbierten

Dämpfe wurde durch die Gewichtszunahme bestimmt, wonach der Stickstoffgehalt der Schwefelsäure im Nitrometer bestimmt wurde.

Theoretisch müsste der Stickstoffgehalt des reinen Monohydrats, HNO_3, gleich 22·22% sein, der des Salpetersäureanhydrids, N_2O_5, gleich 25·93% und des Stickstoffdioxyds gleich 30·43%. Auf diese Weise konnte man sich aus dem Stickstoffgehalt eine ziemlich genaue Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung der Dämpfe machen.

Zu den Versuchen wurden dieselben Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure genommen, wie zu den Dampfdruckbestimmungen. Die Versuchsergebnisse sind folgende.

Zusammensetzung der Gemische		%-Gehalt des Stickstoffs in Dämpfen		
Salpetersäure	Schwefelsäure	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel
100 %	0	23·72	23·75	23·74%
75	25 %	22·65	22·65	22·65
50·28	49·72	21·91	22·15	22·03
30·20	69·80	22·13	22·13	22·18

Mit Gemischen von kleinerm Salpetersäuregehalt sind derartige Versuche schwer herzustellen, da es auch bei sehr grossem Volumen der durchgeleiteten Luft (10—15 Liter) nicht gelang, mehr als 0·05—0·1 g Dämpfe zu absorbieren, und die Versuchsresultate grosse Schwankungen zeigten. In den weitern Versuchen wurden die Dämpfe deshalb mittels einer konzentrierten Kalilösung absorbiert, wobei der Absorptionsapparat mit einem Kontrollröhrchen verbunden war, welches mit Chlorkalzium gefüllt war; die Analyse wurde nach der Methode von Schultze-Tiemann ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

Salpetersäure	Schwefelsäure	Stickstoffgehalt der Dämpfe
20%	80%	22·44%
10%	90%	22·39%

Ausser den zwei ersten Zahlen — für reine Salpetersäure und ihre 75%ige Mischung, bei denen der Stickstoffgehalt der Dämpfe infolge der Gegenwart von Stickstoffdioxyd merklich grösser ist im Vergleich zum Monohydrat, HNO_3 — entspricht der Stickstoffgehalt in allen Fällen sehr genau der reinen Salpetersäure, d. h. 22·22% *N*. Dabei ist nicht die geringste gelbe Färbung der von der Luft mitgeführten Dämpfe zu bemerken, sowie auch der flüssigen Tropfen, zu denen die Dämpfe sich teilweise auf den Gefässwänden der Absorptionsapparate kondensieren.

Da das Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, bei 45° siedet und dabei farbige Dämpfe gibt[1]), muss man auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse

[1]) Handbuch der anorg. Chemie von Dammer **2**, 50.

annehmen, dass die von der Luft aus Salpeterschwefelsäuremischungen mitgeführten Dämpfe aus reinem Monohydrat, HNO_3, bestehen.

Bei der Besprechung der Versuchsergebnisse der Dampfdrucke der Salpetersäure hatte ich angegeben, dass in Gemischen mit grossem Schwefelsäuregehalt eine Dehydratation der Salpetersäure und Bildung, wenn auch geringer Mengen, von Salpetersäureanhydrid zu erwarten sei; seine Nichtanwesenheit in den Dämpfen lässt sich wahrscheinlich dadurch erklären, dass es sich unter Einfluss der die Gemische durchstreichenden Luft bekanntlich zu Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zersetzen kann, welches in Gegenwart von Schwefelsäure sogleich nicht flüchtige Nitrosylschwefelsäure, $H(NO)SO_4$, bilden kann.

Die Zusammensetzung der Salpetersäuredämpfe bestätigt also in hohem Grade die Folgerungen, welche auf Grund der Zahlen des Dampfdruckes gemacht waren, und wenn irgend eine chemische Reaktion in Salpeterschwefelsäuregemischen erwartet werden kann, muss sie sich auf Umwandlung der Salpetersäure in ihr Anhydrid beschränken, und auch das ist nur bei verhältnismässig grossem Schwefelsäuregehalt möglich.

Mehrere einzelne Versuche wurden sodann zur Bestimmung der Zusammensetzung der Dämpfe schwächerer Salpetersäure, vom spez. Gewicht 1·48 und 1·42, sowie auch ihrer Gemische mit Schwefelsäure ausgeführt.

Der Stickstoffgehalt der Dämpfe von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·48 erwies sich gleich 22·13 % und 22·13 % N, entsprach also sehr nahe dem Monohydrat HNO_3. Für Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·42 (gegen 70 % HNO_3 und 30 % Wasser) war der Stickstoffgehalt der Dämpfe bedeutend geringer und betrug in zwei verschiedenen Versuchen 19·05 % und 19·12 % N. Nach Zusatz einer gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure zu jeder der beiden Säuren glich sich der Stickstoffgehalt der Dämpfe für beide Säuren aus und war für Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·48 gleich 22·28 % und für die Säure vom spez. Gewicht 1·42 gleich 22·28 und 22·08 % N.

Diese vorläufigen und einzelnen Versuche zeigen deutlich, dass die Hauptwirkung der Schwefelsäure, welche zu Nitrierungsgemischen zugesetzt wird, in der Befreiung der Salpetersäure vom überschüssigen Wasser besteht, durch Überführung derselben in das reine Monohydrat HNO_3.

3. Die spezifischen Gewichte der Gemische konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure.

Zu dieser Untersuchung wurde eine neue Reihe Gemische bereitet. Die benutzte Salpetersäure war dieselbe, vom spezifischen Ge-

wicht 1·52 (von Kahlbaum), wie zu den Dampfdruckbestimmungen; ihre Analyse zeigte aber, dass sie während einer einjährigen Aufbewahrung im Laboratorium sich ein wenig zersetzt hatte, denn es wurden folgende Zahlen gefunden:

Stickstoffoxyde	2·48%
Monohydrat HNO_3	94·85
Wasser	2·67

Schwefelsäure wurde in Form von reinem 100%igen Monohydrat, H_2SO_4, genommen. Die Gemische wurden durch Abwägen, ohne besondere Genauigkeit, bereitet, darauf aber mittels des Nitrometers untersucht und nach dem Stickstoffgehalt die Mischungsverhältnisse genau berechnet.

Das spezifische Gewicht wurde in Ostwalds Pyknometer[1]) bestimmt, welche sich bei Arbeiten mit Säuren hinsichtlich der Füllung und Reinigung bedeutend bequemer erwiesen, als die gewöhnlichen Pyknometer von Regnault. Die Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt und auf Wasser von derselben Temperatur berechnet. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben und graphisch in beigelegter Zeichnung (Kurve III) dargestellt.

Gewichtszusammensetzung der Gemische		Spez. Gew. $^{25°}/_{25°}$.
Salpetersäure	Schwefelsäure	
100%	0%	1·5100
99	1	1·5131
97·95	2·05	1·5211
94·88	5·12	1·5397
90·31	9·69	1·5670
80·60	19·40	1·6192
70·69	29·31	1·6608
61·34	38·66	1·7087
49·64	50·36	1·7506
40·67	59·33	1·7898
30·64	69·36	1·8213
20·94	79·06	1·8595
12·54	87·46	1·8807
10·68	89·32	1·8810
7·80	92·20	1·8734
5·25	94·75	1·8638
2·79	97·21	1·8514
0	100	1·8380

Die angeführte Kurve zeigt folgendes. Von reiner Salpetersäure angefangen bis 90% Salpetersäuregehalt ist sie konvex, sodann hat sie

[1]) Hand- und Hilfsbuch für physiko-chem. Messungen von Ostwald-Luther.

einen Wendepunkt und wird konkav. Diese Änderung in der allmählichen Vergrösserung des spezifischen Gewichts lässt sich durch einen chemischen Prozess erklären, welcher auf Kosten der Stickstoffoxyde und der Schwefelsäure vor sich geht, und dessen Einfluss desto weniger merklich wird, je mehr die Masse der Schwefelsäure zunimmt. Von Interesse ist es, dabei zu bemerken, dass dieser Wendepunkt im Diagramm der spezifischen Gewichte vollkommen mit demjenigen zusammenfällt, den die Kurve der Dampfdrucke der Salpetersäure gibt.

Von 90—30% Salpetersäuregehalt ist die Erhöhung der spezifischen Gewichte gleichmässig und wird durch eine ziemlich regelmässige Kurve dargestellt. Bei einem Gemisch von gegen 30% Salpetersäure und 70% Schwefelsäure geht die Kurve der spezifischen Gewichte ein wenig nach oben, erreicht bei gegen 12·5—10% Salpetersäure und 87·5—90% Schwefelsäure ihr Maximum von 1·8810, fällt darauf und endet bei dem spezifischen Gewicht der reinen Schwefelsäure.

Das Maximum in den spezifischen Gewichten der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure kann durch zweierlei Vorgänge bedingt sein, wenn man annimmt, dass Schwefelsäure die Salpetersäure zum Teil, unter Bildung von Salpetersäureanhydrid, dehydratieren kann. Erstens kann dieser Prozess mit der Verminderung der Molekelzahl der Salpetersäure verbunden sein, wobei das Salpetersäureanhydrid ein etwas grösseres spezifisches Gewicht, als die Salpetersäure selbst hat, nämlich gegen 1·6, und zweitens erleidet die Schwefelsäure selbst, bei einem allmählichen Wasserzusatz, in den ersten Stadien eine geringe Vergrösserung des spezifischen Gewichts und zeigt ein gewisses Maximum, wie aus folgenden Zahlen zu sehen ist[1]).

%-Gehalt der Schwefelsäure	Spez. Gew. $15°/4°$
99·95	1·8385
99·45	1·8395
98·70	1·8405
97·70	1·8415
95·95	1·8405
95·00	1·8390
usw.	

4. Spezifische Leitfähigkeit der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die spezifische Leitfähigkeit wurde bei 25° für dieselben Gemische bestimmt, welche zur Bestimmung der spezifischen Gewichte dienten. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nach der gewöhnlichen Me-

[1]) Landolt und Börnstein, Physik.-chem. Tabellen S. 197.

thode mit einem Wechselstrom ausgeführt. Die Versuchszahlen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben und graphisch durch die Kurve III in der Figur dargestellt.

Zusammsetzung der Gemische nach Gewicht Salpetersäure	Schwefelsäure	Spezif. Leitfähigkeit bei 25° in reziproken Ohmeinheiten
100%	0%	$479{\cdot}7.10^{-4}$
99	1	422·7 „
97·95	2·05	379·0 „
94·88	5·12	433·0 „
90·31	9·69	517·5 „
80·60	19·40	619·5 „
70·69	29·31	559·2 „
61·34	38·66	670·1 „
49·64	50·36	681·7 „
40·67	59·33	714·5 „
30·64	69·36	761·7 „
20·94	79·06	807·9 „
12·54	87·46	905·2 „
10·68%	89·32	954·7 „
7·798	92·202	1013·0 „
5·247	94·753	974·1 „
2·786	97·214	787·9 „
—	100%	145·8 „

Zum Vergleich der in dieser Tabelle angeführten Zahlen der Leitfähigkeit reiner Salpetersäure und Schwefelsäure können die in der Literatur[1]) zu findenden Zahlen dienen, welche meinen Versuchsbedingungen am meisten entsprechen.

Schwefelsäure von 99·9% H_2SO_4-Gehalt (Kohlrausch):
Spezifische Leitfähigkeit bei 18°: $140{\cdot}8.10^{-4}$

Salpetersäure von 93%-HNO_3-Gehalt (Bouty):
Spezifische Leitfähigkeit bei 0°: $482{\cdot}5.10^{-4}$

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Zusammensetzung der Säuregemische ist, wie aus der Zeichnung zu sehen, von ziemlich komplizierter Natur, und irgend eine Deutung der Kurve ist, wegen des Vorhandenseins von Wasser neben den Säuren, in schwachen Gemischen, und von Stickstoffoxyden in stark salpetersäurehaltigen, schwer zu geben.

Was aber besonders auffällt, ist die starke Zunahme der Leitfähigkeit der Schwefelsäure schon bei geringem Zusatz von Salpetersäure; so nimmt z. B. schon bei Zusatz von 2·8% Salpetersäure die Leitfähigkeit der Schwefelsäure von $145{\cdot}8.10^{-4}$—$787{\cdot}9.10^{-4}$ zu. Wie die

[1]) Landolt und Börnstein, Physik.-chem. Tabellen S. 474, 475.

Kurve III zeigt, erreicht die Leitfähigkeit der untersuchten Gemische ihr Maximum bei gegen 92% Schwefelsäure und 8% Salpetersäure, worauf sie ziemlich rasch fällt. Die Deutung dieser interessanten Erscheinung ist, wie mir scheint, am besten in den Versuchsdaten über die Leitfähigkeit wässeriger Schwefelsäurelösungen (Kohlrausch) zu suchen:

%-Gehalt H_2SO_4 in den Lösungen	Spezif. Leitfähigkeit bei 18°
99·9%	140·8.10−4
99·4	85·04 „
97	797·3 „
95	1018 „
93	1088 „
90	1068 „
85	861·8 „
80	1096 „
70	2743 „
60	3715 „

Diese Zahlen sind graphisch durch die Kurve IV dargestellt, wobei eine bedeutende Ähnlichkeit der Leitfähigkeit wässeriger Schwefelsäurelösungen und Salpeterschwefelsäuregemische so lange, wie der Schwefelsäuregehalt unter 85—90% ist, in die Augen fällt. Bei weiterer Abnahme des Schwefelsäuregehaltes steigt die Leitfähigkeit der wässerigen Schwefelsäurelösungen rasch im Vergleich zu ihren Salpetersäuregemischen. Es scheint mir, dass diese Übereinstimmung kein Zufall ist und kaum durch etwas anderes erklärt werden kann, als durch die Fähigkeit der Schwefelsäure, der Salpetersäure unter Umwandlung in das Anhydrid, N_2O_5, Wasser zu entziehen. Der grosse Unterschied der Leitfähigkeiten, von 85% Schwefelsäuregehalt anfangend, zeigt ausserdem, dass die Dehydratation der Salpetersäure nur bei einem so hohen Schwefelsäuregehalt vor sich gehen kann; wenn sie auch jenseits dieses Grenzwerts stattfindet, so geschieht dieses nur in geringem Masse und ist vollkommen ohne Bedeutung. Jedenfalls sind die Schlüsse, welche aus der Leitfähigkeit der Salpetersäuregemische zu ziehen sind, vollkommen analog den Resultaten, welche die Bestimmungen der Dampfdrucke und der spezifischen Gewichte geben.

Wenn man nun die Frage über die Eigenschaften der salpetersäurereichen Gemische (über 80% NHO_3), deren Untersuchung durch das Vorhandensein der Stickstoffoxyde erschwert wird, beiseite lässt, kann man zu folgenden Schlüssen kommen. In den Grenzen zwischen 80% und 25—30% Salpetersäure in ihren Gemischen mit Schwefelsäure beschränkt sich die gegenseitige Einwirkung darauf, dass die

Schwefelsäure das Lösungswasser der Salpetersäure entzieht (vielleicht auch Wasser, welches mit Salpetersäure stabile Hydrate bildet); bei weiterer Vergrösserung des Schwefelsäuregehaltes beginnt augenscheinlich ein anderer, viel energischerer chemischer Prozess, wobei die Salpetersäure allmählich in ihr Anhydrid übergeht. Ob sich dieses Anhydrid in den Säuregemischen in freiem Zustande befindet, oder ob es mit Schwefelsäure irgend eine Reaktion gibt, diese Frage bleibt zurzeit noch offen.

Indem ich nun bis auf weiteres die Untersuchung der physico-chemischen Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische abbreche, beabsichtige ich, dieselbe Untersuchung mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 und 1·42, welche am meisten in der Praxis angewandt wird, zu unternehmen.

St. Petersburg, $\frac{\text{24. Februar}}{\text{8. März}}$ 1904.

Chemisches Laboratorium der Artillerieakademie.

Nachtrag zu meiner Abhandlung:
Versuche mit Tropfelektroden usw.

Von

Jean Billitzer.

Obgleich in der angeführten Abhandlung schon eine Reihe von Versuchen angeführt wurden, aus denen es hervorgeht, dass die Auflösung des Quecksilbers durch Mitwirkung des immer gegenwärtigen Sauerstoffs gewiss meine Messresultate nicht entstellt (cf. Bd. **48,** Seite 528 f., 538 f.), möchte ich dennoch einige weitere Versuche aus meinem Beobachtungsprotokolle anführen, die versehentlich in der ersten Abhandlung übergangen wurden, obgleich sie unzweideutig dartun, dass die bezeichnete Fehlerquelle nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen kann.

Würde sich nämlich das Quecksilber kraft der lösenden Wirkung des Sauerstoffs momentan mit einer Schicht gelösten Salzes umgeben, so müsste es von dieser Schicht einen Teil mit durch die Flüssigkeit führen, und beim Zusammenflusse würde das unten sich ansammelnde Metall immer von einer konzentriertern Lösung bespült werden, als eine in der Nähe angebrachte parasitische Elektrode. Dem ist aber durchaus nicht so, vielmehr ist die Zusammenflusselektrode auch noch in 1-norm. *KCl*-Lösung negativ gegen eine parasitische Elektrode in gleicher Lösung. Die Versuche der Seite 528 haben zwar gezeigt, dass auch die Grösse der Kapazitätsänderung, also die der Zusammenflusselektrode, der Grad der Zerstäubung des *Hg*-Strahles usw. auf das Messresultat von Einfluss sind, zur Bestimmung absoluter Potentiale sind also auch diese Versuche nicht geeignet, und ihre einzelnen Ergebnisse dürfen nur dann verglichen werden, wenn die einzelnen Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. In den folgenden Versuchen wurde gleiche Stärke des Strahles durch feststehende Hahnstellung erreicht, und die Zusammenflusselektrode hatte immer den gleichen Niveaudurchmesser von 22 mm. Zum Versuche diente ein Apparat, wie er loc. cit. auf Fig. 1, Seite 516 (Nebenfigur) abgebildet ist.

1. Cyanquecksilberhaltige Lösung. Hg | Lösung | Kalomelelektrode: $-0{\cdot}018$ Volt.
   E'/a' nach wenigen Minuten $-0{\cdot}012$ „
   (die Bezeichnung E' und a' wie in Fig. 1.)
2. 1-n. KCl-Lösung mit wenig $HgCl$. Hg | Lösung | Kalomelelektrode: $-0{\cdot}002$ Volt.
   E'/a' nach wenigen Minuten $-0{\cdot}008$ „
3. KNO_3 mit $HgNO_3$. Hg | Lösung | Kalomelelektrode: $+0{\cdot}018$ Volt.
   E'/a' nach wenigen Minuten $+0{\cdot}009$ „

(Die Kalomelelektrode war bei diesen Versuchen mit 1-norm. KCl beschickt.)

Die Auflösung von Quecksilber unter Mitwirkung des gelösten Luftsauerstoffs kommt hier also nicht zur Geltung, sondern es nimmt in 1. und 2. die Konzentration der Lösung in der Nähe der Zusammenflusselektrode sehr merklich ab. Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn die lösende Kraft des Sauerstoffs eine Rolle spielen, d. h. momentan erfolgen würde. Im dritten Versuch führen die Quecksilbertropfen erst Quecksilbersalz mit hinab, hier schlägt sich Quecksilber auf ihnen nieder. Die Konzentrationsänderungen an der parasitischen Elektrode B entspringen also keiner Auflösung von Quecksilber unter Mitwirkung gelösten Sauerstoffs, sie besitzen daher wohl die Bedeutung, die ihnen in der ersten Abhandlung zugeschrieben worden ist.

Autoren-Register
zu Band XLVI, XLVII, XLVIII und XLIX.

R bedeutet Referat.

Abegg, R., u. A. J. Cox, Chromat, Bichromat und Chromsäure. XLVIII. 725.
— — Löslichkeitsverhältnisse schwerlöslicher Silbersalze. XLVI. 1.
Abott, H., Elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Azeton. *R.* XLVII. 240.
Acree, S. F., u. J. E. Hinkins, Hydrolyse der Triazetylglukose durch Enzyme. *R.* XLVII. 123.
Ahrens, F. B., Handbuch der Elektrochemie. *R.* XLVII. 254.
Allen, E. T., Fällung und Trennung mit Hilfe schwacher organischer Basen. *R.* XLVIII. 253.
— L. E., siehe G. A. Hulett.
Alt, H., siehe K. T. Fischer.
Alway, F., u. W. D. Bonner, Zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Molekulargewichten der *p*- und *m*-Nitrosobenzaldehyde bestehende Beziehungen. *R.* XLVIII. 381.
Angström, K., Abhängigkeit der Absorption der Gase von der Dichte. *R.* XLIX. 502.
— Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure. *R.* XLIX. 502.
Annuaire pour l'an 1904. *R.* XLIX. 127.
Archibald, E. H., siehe Th. W. Richards.
Armstrong, H. E., Mechanismus der Verbrennung. *R.* XLVIII. 117.
— Studien über Enzymwirkung. I. *R.* XLVIII. 119.
Arndt, K., Neutralsalze. *R.* XLVII. 505.
Arnold, C., Repetitorium der Chemie. Elfte Auflage. *R.* XLVIII. 749.
— u. C. Mentzel, Alte und neue Reaktionen des Ozons. *R.* XLIX. 628.
Arrhenius, S., Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie. *R.* XLVII. 639.
— Physikalische Chemie der Agglutinine. XLVI. 415.
d'Arsonval, Erzeugung und Erhaltung niederer Temperaturen. *R.* XLVII. 751.
Aschan, O., Fünfwertiges Stickstoffatom. XLVI. 293.
Atomgewichtskommission, Jahresbericht ders. XLVII. 119.
Atwater, W. O., u. J. F. Snell, Beschreibung eines Bombenkalorimeters und der Methode zu seinem Gebrauch. *R.* XLVIII. 253.
Aubel, F. v., Maxwellsches Gesetz $n^2 = K$ bei einigen Stickstoffverbindungen. *R.* XLVII. 502.
— Elektrischer Widerstand des Bleisulfids bei sehr niedrigen Temperaturen. *R.* XLIX. 241.
— Elektrischer Widerstand wenig leitender Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen. *R.* XLIX. 238.
— Wirkung radioaktiver Körper auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens. *R.* XLVIII. 631.
Auerbach, F., Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen. XLIX. 217.
Austin, L., Wärmedurchgang durch Heizflächen. *R.* XLVII. 497.

Bach, A., Existenz höherer Hydroperoxyde. *R.* XLIX. 626.
— Hydrotetroxyd und Ozonsäure. *R.* XLIX. 627.
— Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd. Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens. *R.* XLIX. 626.
— siehe R. Chodat.
Bakker, G., Antwort an Herrn Batschinski. XLIX. 376.
— Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen. XLIX. 609.
— Das Gesetz der geraden Mittellinie. Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen. XLVII. 231.
— Theorie der Kapillarität. XLVIII. 1.

Bancroft, D., Bemerkung über das Gladstone-Tribesche Paar. *R.* XLIX. 382.
— Crystallization in Binary Systems. XLVI. 87.
— Chemisches Potential und elektromotorische Kraft. *R.* XLVIII. 376.
Band, E., Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden. *R.* XLVII. 749.
Barendrecht, H. P., Enzymwirkung. I. XLIX. 456.
Barillet, C. L., siehe A. Brochet.
Barnes, H. T., Wärmekapazität des Wassers. Mechanisches Wärmeäquivalent. *R.* XLIX. 503.
— u. H. L. Cooke, Bemerkung über die Änderung der spezifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur. Versuche mittels der kalorimetrischen Methode der kontinuierlichen Strömung *R.* XLVIII. 374.
— — Umwandlung des Zinksulfats. *R.* XLVII. 242.
— siehe H. M. Tory.
— J., Verhältnis der Viskosität von Lösungsgemischen gewisser Salze zu ihrem Ionisationszustand. *R.* XLVII. 376.
Barth, Ad., siehe A. Hantzsch.
Bassett, H., Mechanismus der Reduktion von Kaliumbichromat durch schweflige Säure. *R.* XLVIII. 113.
Batel, A., siehe B. Brauner.
Batschinski, A., Antwort an Herrn G. Bakker. XLVII. 743.
Baud, E., Aluminiumfluorid. *R.* XLIX. 246.
— Kryolyte. *R.* XLIX. 248.
Baudin, M. L., Thermometer für niedere Temperaturen. *R.* XLVII. 751.
Baum, J., siehe F. J. Schwab.
Baur, E., Notiz über Cerperoxyd. *R.* XLVIII. 506.
— Systeme aus Kieselsäure und Flusssäure. XLVIII. 483.
Baxter, G. P., Neubestimmung des Atomgewichts von Eisen. *R.* XLVIII. 376.
Baeyer, A., u. V. Villiger, Dibenzalazeton und Triphenylmethan. *R.* XLIX. 635.
— Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. *R.* XLIX. 634.
— Ozonsäure. *R.* XLIX. 627.
Bechhold, H., Ausflockung von Suspensionen, bzw. Kolloiden und die Bakterienagglutination. XLVIII. 385.
Beck, K., Beiträge zur Bestimmung der relativen innern Reibung von Flüssigkeiten. XLVIII. 641.
— siehe C. Hirsch.
Becker, H., Elektrometallurgie der Alkalimetalle. *R.* XLIX. 640.
Beckmann, E., Gefrier- und Siedeversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen. XLVI. 853.
Becquerel, H., Magnetische Ablenkbarkeit und die Natur gewisser Strahlen, welche Radium und Polonium aussenden. *R.* XLVIII. 626.
— Chemische Wirkungen, durch Radiumstrahlen hervorgerufen. *R.* XLVII. 746.
— Eigenschaft der α-Strahlen des Radiums. *R.* XLVIII. 636.
— Leitfähigkeit und rückständige Ionisation des festen Paraffins unter dem Einflusse der Radiumstrahlung. *R.* XLVIII. 634.
— Radioaktivität. *R.* XLVII. 499.
— Radioaktivität des Urans. *R.* XLVII. 751.
— Strahlung des Poloniums und die von ihm hervorgerufene sekundäre Strahlung. *R.* XLVIII. 632.
— Strahlung des Poloniums und Radiums *R.* XLVIII. 629.
— Chemische Wirkungen, durch Radiumstrahlen hervorgerufen. *R.* XLVII. 746.
Behring, E. v., Ätiologie und ätiologische Therapie des Tetanus. *R.* XLVIII. 508.
Bell, J. M., Kompensationsverfahren zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs. *R.* XLVII. 122.
— Kompensationsmethode zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs. *R.* XLVIII. 372.
Belloc, G., Thermoelektrizität des Stahles und des Nickeleisens. *R.* XLVII. 498.
Benson, C. C., Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosalzen durch Chromsäure. *R.* XLVII. 122.
— Geschwindigkeiten der Reaktionen zwischen Ferrosulfat, Jodkalium und Chromsäure. *R.* XLVIII. 375.
— Zusammensetzung der Oberflächenschicht von wässerigem Amylalkohol. *R.* XLIX. 381.
— J. R., Verfahren zur Bestimmung des innern Widerstandes, das auf schnell polarisierende Zellen anwendbar ist. *R.* XLIX. 252.
Berichtigung zur Arbeit von v. Zawidski Bd. XLVII. XLVIII. 384.
Bernstein, J., Energie des Muskels als Oberflächenenergie. *R.* XLVIII. 747.
— Thermodynamik der bioelektrischen Ströme. *R.* XLVII. 509.
— u. A. Tschermak, Beziehung der negativen Schwankung des Muskelstroms zur Arbeitsleistung des Muskels. *R.* XLVIII. 747.
Berthelot, Beziehung zwischen der Intensität des Voltaschen Stromes und den

Erscheinungen der Elektrolyse. *R.* XLIX. 118.
Berthelot, Einfluss des Radiums auf einige chemische Reaktionen. *R.* XLVII. 745.
— Studien über Radium. *R.* XLVII. 750.
— Umwandlung des Diamants in schwarzen Kohlenstoff während der Oxydation, Isomere Umwandlungen der Elemente während der Zersetzungen und Verbindungen. *R.* XLIX. 245.
— Versuche über die Grenze der Stromintensität, bei welcher noch deutliche elektrolytische Wirkungen im Elektrometer auftreten. *R.* XLIX. 238.
— Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs und ihre Rolle bei der Ausführung der Bestimmungen mittels der kalorimetrischen Bombe. *R.* XLIX. 243.
— Wärmetönung bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf pyrogallussaures Kalium. *R.* XLVII. 745.
— Elektrolytische Wirkungen der Elemente aus zwei Flüssigkeiten. *R.* XLIX. 121.
— u. Gaudechon, Thermochemische Untersuchungen der Chinaalkaloide. *R.* XLVIII. 625.
— — Thermochemische Untersuchungen der Chinaalkaloide. *R.* XLVIII. 625.
Biddle, H. C., Bestimmung von Molekulargewichten. *R.* XLVIII. 369.
Bigelow, S. L., Durchgang eines Gleichstroms durch eine elektrolytische Zelle. *R.* XLVII. 241.
— Einfluss gelöster Gase auf die Leitfähigkeit für Gleichstrom. *R.* XLVIII. 375.
Billitzer, J., Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen, kolloidalen Metallen. *R.* XLIX. 633.
— Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. I. Versuche mit Tropfelektroden. XLVIII. 513.
— II. Doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens. XLVIII. 542.
— Nachtrag zu meiner Abhandlung: Versuche mit Tropfelektroden. XLIX. 709.
Biltz, W., Kolloidale Hydroxyde. *R.* XLIX. 633.
— Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge. XLVIII. 615.
Bircher-Benner, M., Kurze Grundzüge der Ernährungstherapie. *R.* XLIX. 509.
Bjerknes, V., Carl Anton Bjerknes. *R.* XLVIII 508.
Blake, J. C., Farben von allotropem Silber. *R.* XLVIII. 377.
— Kolloidales Gold: Adsorptionserscheinungen und Allotropie. *R.* XLVIII. 377.
Blake, J. C., Untersuchung und Vergleichung einiger isomorpher Tripelthiocyanate. *R.* XLVIII. 122.
Bloch, E., Emanation des Phosphors. *R.* XLIX. 247.
— Alfred Werners Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der karbozyklischen Verbindungen. *R.* XLVII. 256.
Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht und Wärme. *R.* XLVIII. 510.
Blondlot, R., Neue Art von Licht. *R.* XLVIII. 633.
— Existenz durchdringungsfähiger Sonnenstrahlung. *R.* XLVIII. 634.
— Polarisation der X-Strahlen. *R.* XLVIII. 628.
— Neue Quellen von Strahlung, die Metalle, Holz usw. zu durchdringen vermag, und über neue Wirkungen dieser Strahlung. *R.* XLVIII. 633.
— Rayons „N". *R.* XLVIII. 640.
— Vorkommen einer Strahlenart in dem Lichte der Auerbrenner, welche Metalle und Holz durchdringt. *R.* XLVIII. 633.
— Wirkung polarisierter Strahlenbündel auf sehr kleine elektrische Funken. *R.* XLVIII. 633.
Bodenstein, M., Heterogene katalytische Reaktionen. Autokatalyse in heterogenen Systemen. XLIX. 41.
— Knallgaskatalyse durch Platin. XLVI. 725.
— Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie. XLIX. 61.
— u. A. Geiger, Dissoziation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff. XLIX. 70.
Boedke, P., Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische. XLVIII. 330.
Bodmann, G., Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden. *R.* XLVII. 506.
Bohn, G., Einfluss der Radiumstrahlen auf sterile und befruchtete Eier und die ersten Stadien ihrer Entwicklung. *R.* XLVIII. 632.
— Einfluss der Radiumstrahlen auf Tiere während ihrer Entwicklung. *R.* XLVIII. 632.
Bois, H. du, u. A. P. Wills, Thermometrische und kryogene Verwendung des Kohlensäureschnees. *R.* XLVII. 380.
Boley, P., Kapillarelektrometer. *R.* XLVII. 500.
— Kontaktpotentiale. *R.* XLIX. 125.

Bollemont, G. de, siehe J. Minguin.
Bone, W. A., u. C. H. G. Sprankling, Alkylsubstituierte Bernsteinsäuren. s-Dipropyl-, s-Diisopropyl- und $\alpha\alpha_1$-Propylisopropylbernsteinsäuren. *R.* XLVII. 368
— Alkylsubstituierte Bernsteinsäuren. Dissoziationskonstanten. *R.* XLVII. 369.
— u. R. V. Wheeler, Langsame Oxydation des Methans bei niedriger Temperatur. *R.* XLVIII. 116.
Bonner, W. D., siehe J. Alway.
Bonnet, Fr., siehe Th. W. Richards.
Bonzat, Wasserfreie Kupferammoniaksulfate. *R.* XLIX. 239.
Bornemann, K., Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds. *R.* XLIX. 619.
Bose, E., Bemerkung zur Abhandlung der Herren Luther und Brislee: Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure. XLIX. 227.
— Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski: „Einige Messungen an Gasketten." *R.* XLIX. 250.
Böttger, W., Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. XLVI. 521.
Boudouard, B., Reduktionswirkung der Kohle auf Metallverbindungen. *R.* XLVII. 629.
— Studium einer umkehrbaren Reaktion $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$. *R.* XLVII. 629.
— O., Aluminiummagnesiumlegierungen. *R.* XLVII. 751.
— Legierungen des Kupfers mit Magnesium. *R.* XLIX. 242.
Boulouch, R., Gemische von Phosphor und Schwefel unterhalb 100°. *R.* XLIX. 122.
Boussinesc, J., Théorie analytique de la chaleur. *R.* XLVII. 253.
Bouzat, Ammoniakverbindungen des wasserfreien Kupferchlorids. Komplexe Radikale des Kupfers mit Ammonium. *R.* XLIX. 124.
Bradshaw, L., siehe J. W. Mellor.
Brauner, B., u. A. Batel, Revision des Atomgewichts des Ceriums. *R.* XLIX. 621.
Bray, W. C., Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure. *R.* XLVII. 122; *R.* XLVIII. 373.
Breazeale, J. F., siehe F. K. Cameron.
Bredig, G., Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. XLVIII. 368.
— u. J. W. Brown, Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphthalinoxydation. XLVI. 502.
Bredig, G., u. J. W. Brown, Katalytische Oxydationen organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. XLVI. 502.
Bresler, H. W., Löslichkeit des β-l-Asparagins und der β-l-Asparaginsäure. XLVII. 611.
Brillouin, M., Propagation de l'électricité. *R.* XLVIII. 128.
Broca, A., La télégraphie sans fils. *R.* XLVIII. 636.
Brochet, A., u. C. L. Barillet, Doppelpolige Elektroden. *R.* XLIX. 243.
— Doppelpolige Elektroden mit löslicher Anode. *R.* XLIX. 245.
Brode, J., Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen. XLIX. 208.
Brown, J. C., Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme. *R.* XLVIII. 115.
— J. W., siehe G. Bredig.
— L., siehe Chr. F. Roberts.
Brunck, O., Elektrolytische Bestimmung des Wismuts. *R.* XLIX. 637.
Bruner, L., u. St. Tolloczko, Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. *R.* XLIX. 620.
Brunner, E., Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. XLVII. 56.
Bruyn, C. A. L. de, Unlösliche anorganische Körper in kolloidaler Lösung. *R.* XLIX. 633.
— u. A. Steger, Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung. Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl-, bzw. Äthylalkohol. XLIX. 336.
— — Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl. XLIX. 333.
Buchholz, Y., Wassergehalt des Kupferuranits. *R.* XLIX. 505.
Bugarszky, St., Einwirkung von Brom auf Azetaldehyd in wässeriger Lösung. XLVIII. 63.
Burgess, C. F., u. C. Hambuechen, Adhäsion elektrolytischer Metallniederschläge. *R.* XLVIII. 376.
— — Elektrolytischer Gleichrichter. *R.* XLIX. 382.
Burrows, G. H., Elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats. *R.* XLVII. 244.
Burt, B. C., siehe F. G. Donnan.
Burton, E. F., siehe J. C. Mc Lennan.
Byk, A., Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn R. Wegscheider. XLVII. 223.

Byk, A., Zweite Erwiderung an Herrn R. Wegscheider. XLIX. 233.
— Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht. XLIX. 641.
Byrnes, E. A., Voltasche Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten. *R.* XLIX. 382.

Cady, H. P., siehe E. C. Franklin.
Cailletet, L., Mechanische Einwirkung der Gelatine auf Glas. *R.* XLVII. 500.
Callendar, H. L., Thermodynamische Korrektion des Gasthermometers. *R.* XLIX. 502.
— Ununterbrochene elektrische Kalorimetrie. *R.* XLIX. 504.
Cameron, F. K., u. J. F. Breazeale, Löslichkeit von Kalziumsulfat in wässerigen Schwefelsäurelösungen. *R.* XLVIII. 384.
— u. A. Seidell, Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in wässerigen Lösungen von gewissen Elektrolyten. *R.* XLVIII. 384.
Carhart, H. S., Neuartige Konzentrationszelle. *R.* XLIX. 379.
— Rolle der thermoelektromotorischen Kräfte in einem Voltaelement. *R.* XLIX. 379.
— Thermoelektrische Theorie der Konzentrationszellen. *R.* XLIX. 379.
— Thermoelektromotorische Kraft ohne Temperaturunterschied. *R.* XLIX. 379.
Carnot, A., Traité d'analyse des substances minérales. Tome II. *R.* XLIX. 125.
Carré, P., Esterifikation der phosphorigen Säure durch Glyzerin und Glykol. *R.* XLVII. 749.
Carroll, Ch. G., siehe H. C. Jones.
Caubet, F., Verflüssigung von Gasgemischen. XLIX. 101.
Cazeneuve, P., Chemische Energie der Ameisensäure. Verdrängung der Salpetersäure aus Nitraten durch Ameisensäure. *R.* XLVII. 629.
Centralblatt, Physikalisch-chemisches. *R.* XLVII. 638.
Centnerszwer, M., Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens. XLIX. 199.
— Kritische Temperaturen der Lösungen. XLVI. 427.
Charabot, E., u. J. Rocherolles, Gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. *R.* XLIX. 122.
Charpy, G., u. L. Grenet, Ausdehnung des gehärteten Stahls. *R.* XLVIII. 507.
Charpy, G., u. L. Grenet, Ausdehnung des Stahls. Untersuchung der Umwandlungstemperaturen des Stahls mit Hilfe der dilatometrischen Methode. *R.* XLVII. 500.
— — Gleichgewicht im System Eisen—Kohlenstoff. *R.* XLVII. 498.
Chassy, A., Ozonbildung. *R.* XLVII. 747.
Chaudier, J., Abhängigkeit der E. K. und des Temperaturkoeffizienten eines Daniellelements von der Konzentration der Zinksulfatlösung. *R.* XLVII. 499.
Chipart, H., La Theorie Gyrostatique de la Lumière. *R.* XLVII. 755.
Chodat, R., u. A. Bach, Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. *R.* XLIX. 628.
Christy, S. B., Elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen. *R.* XLVII. 242.
Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. Zweiter Band. *R.* XLVIII. 751.
Clarke, F. W., Neues Gesetz in der Thermochemie. *R.* XLVII. 236.
— Jahresbericht der Atomgewichtskommission. *R.* XLVII. 119.
— Thermochemische Konstante. *R.* XLVII. 236.
Classen, Z., Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. *R.* XLVII. 256.
Coblentz, Wm. W., Einige optische Eigenschaften des Jods. III. *R.* XLVIII. 374.
— Vorläufige Mitteilung über die selektive Absorption von organischen Verbindungen. *R.* XLIX. 253.
— Notiz über die selektive Absorption von Fuchsin und Cyanin. *R.* XLVIII. 256.
— u. C. W. Geer, Infrarotes Emissionsspektrum des Quecksilberbogens. *R.* XLVIII. 256.
Cohen, E., Physikalisch-chemische Studien am Zinn. V. XLVIII. 243.
— u. W. E. Ringer, Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. XLVII. 1.
Coehn, A., Oxoniumtheorie. *R.* XLIX. 635.
— u. M. Gläser, Studien über die Bildung von Metalloxyden. I. Über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen. *R.* XLVIII. 744.
— u. Y. Osaka, Bildung von Metalloxyden. Anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung. *R.* XLIX. 621.
Cohnheim, O., Chemie der Eiweisskörper. 2. Aufl. *R.* XLVIII. 508.

Colson, A., Verdünnungskonstante der Salzlösungen. *R.* XLVII. 752.
Connstein, W., E. Hoyer u. H. Wartenberg, Fermentative Fettspaltung. *R.* XLIX. 632.
Constam, E. G., u. J. White, Physikochemische Untersuchungen in der Pyridinreihe. *R.* XLVII. 126.
Cooke, H. L., siehe H. T. Barnes.
Coolidge, W. D., siehe A. A. Noyes.
Coppet, L. C. de, u. W. Müller, Temperatur des Dichtemaximums und elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Baryumbromids und -jodids und des Kalziumchlorids, -bromids und -jodids. *R.* XLVII. 502.
Cox, A. J., siehe R. Abegg.
Crae, J. Mc., u. W. E. Wilson, Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform. *R.* XLIX. 623.
Curie, Atomgewicht des Radiums. *R.* XLIX. 121.
— P., Charakteristische Konstante des Verschwindens der induzierten Radioaktivität in einem abgeschlossenen Raum. *R.* XLIX. 248.
— Radioaktivität. *R.* XLVII. 499.
— Induzierte Radioaktivität und die Emanation des Radiums. *R.* XLVIII. 627.
— u. J. Danne, Emanation des Radiums und ihr Diffusionskoeffizient in der Luft. *R.* XLVIII. 634.
— — Verschwinden der durch Radium auf festen Körpern induzierten Radioaktivität. *R.* XLVIII. 628.
— u. A. Debierne, Durch Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität. *R.* XLVII. 750.
— u. A. Laborde, Die durch Radiumsalze freiwillig entwickelte Wärme. *R.* XLVIII. 631.
Curie, S., Recherches sur les substances radioactives. *R.* XLVIII. 639.
— Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. *R.* XLVIII. 639.
Czepinski, V., Messungen an Gasketten. *R.* XLIX. 249.

Dahmer, G., siehe F. W. Küster.
Danne, J., siehe P. Curie.
Danneel, H., Elektrochemie und Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902. *R.* XLVII. 128.
— Jahrbuch der Elektrochemie IX. Jhrg. *R.* XLIX. 256.
Danysz, J., Pathogene Wirkung der Strahlung und Emanation des Radiums auf Gewebe und verschiedene Organismen. *R.* XLVIII. 630.
Dawson, H. M., Relative Affinitäten mehrbasischer Säuren. *R.* XLVIII. 114.
Day, A., siehe L. Holborn.
Debierne, A., Erzeugung induzierter Radioaktivität, hervorgerufen durch das Aktinium. *R.* XLVIII. 631.
— Induzierte Radioaktivität, hervorgerufen durch Aktiniumsalze. *R.* XLVIII. 630.
— siehe P. Curie.
Delacre, M., Isomerisation des Pinakons. *R.* XLVII. 747.
Delépine, M., Geschwindigkeiten der Bildung und Zersetzung von Methylal bei gewöhnlicher Temperatur. *R.* XLVII. 630.
Denning, A. D., siehe T. S. Price.
Dewar, J., Koeffizienten der kubischen Ausdehnung von Eis, Salzhydraten, festem Kohlendioxyd usw. *R.* XLVII. 372.
— Spezifische Volumina von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs. *R.* XLVII. 372.
— Vortrag. *R.* XLIX. 502.
Diesselhorst, H., siehe W. Jaeger.
Dinwiddie, W. W., Gefäss zur Messung des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten. *R.* XLVII. 238.
Dixon, H. B., Flammenbewegung bei Gasexplosionen. *R.* XLIX. 504.
Döderlein, G., Prüfung und Berechnung ausgeführter Ammoniak-Kompressions-Kältemaschinen. *R.* XLVII. 639.
Dollfuss, F. E., siehe A. Hantzsch.
Donnan, F. G., Theory of Capillarity and Colloidal Solutions. XLVI. 197.
— u. B. C. Burt, Löslichkeiten und Umwandlungspunkte des Lithiumnitrats und seiner Hydrate. *R.* XLVII. 251.
— u. R. Le Rossignol, Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion zwischen Kaliumferricyanid und Jodkalium in neutraler wässeriger Lösung. *R.* XLVIII. 113.
Dreyer, F., Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen. XLVIII. 467.
Drossbach, G. P., Ultraviolette Absorptionsspektren. *R.* XLIX. 626.
Drucker, K., Löslichkeitsverhältnisse des Silbersulfats und des Merkurosulfats. *R.* XLVII. 505.
— Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Säuren. XLIX. 563.

Drucker, K., — siehe V. Rothmund.
Dubois, R., Kohlensäure als Regulator im energetischen Haushalt der Organismen. *R.* XLIX. 119.
Duhem, P., Gesetz von Regnault. Bemerkungen zu der Untersuchung des Herrn J. von Zawidzki. XLVIII. 241.
Dunstan, A. E., Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. XLIX. 590.
Dyson, G., u. A. Harden, Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einfluss des Lichts. *R.* XLVII. 250.

Ebert, H., u. P. Ewers, Entwicklungsgesetz des Hittorfschen Kathodendunkelraums. *R.* XLIX. 626.
Eder, J. M., Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1903. *R.* XLVIII. 128
— Photographie mit Chlorsilbergelatine. *R.* XLVII. 638.
— u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. *R.* XLVIII. 756.
Egli, J., Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden. *R.* XLIX. 250.
Emslander, F., u. H. Freundlich, Oberflächeneinflüsse beim Bier. XLIX. 317.
Engelhardt, V., Hypochlorite und elektrische Bleiche. *R.* XLVIII. 754.
Engelmann, Th. W., Vererbung künstlich erzeugter Farbenänderungen von Oszillatorien. *R.* XLVIII. 746.
Erdmann, H., Bestimmung von Dampfdichten unter vermindertem Druck. *R.* XLVIII. 740.
— Konstitution des Arsensesquioxyds. *R.* XLVIII. 741.
— u. M. v. Unruh, Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinholdschen Vakuumgefäss. *R.* XLVIII. 740.
— — Über gelbes Arsen. *R.* XLVIII. 741.
Erhard, T., Einführung in die Elektrotechnik. *R.* XLIX. 126.
Ericson-Aurén, T., Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen. *R.* XLVII. 503.
Estreicher, T., Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd. XLIX. 597.
Euler, H., Löslichkeitserniedrigung. XLIX. 303.
— Theorie katalytischer Reaktionen. XLVII. 353.
Ewell, A. W., Rotationspolarisation mechanisch bewerkstelligt. *R.* XLVIII. 370.
Ewers, P., siehe H. Ebert.
Exner, F., u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen. *R.* XLVIII. 755.

Fawsitt, E., Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Amidogruppe. XLVIII. 585.
Fedotieff, P. P., Ammoniaksodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre. XLIX. 162.
Feldhaus, E. M., Erfindung der elektrischen Verstärkungsflasche durch Ewald Jürgen von Kleist. *R.* XLVIII. 508.
— Lexikon der Erfindungen und Entdeckungen auf den Gebieten der Naturwissenschaften und Technik. *R.* XLVIII. 749.
Fichter, F., u. B. Mühlhauser, Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure. *R.* XLIX. 630.
Findlay, A., The Phase Rule and its Applications. *R.* XLVIII. 637.
Fischer, E., Eiszeittheorie. *R.* XLVIII. 507.
— u. C. Harries, Vakuumdestillation. *R.* XLIX. 638.
— F., Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium. XLVIII. 177.
— K. T., u. H. Alt, Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs. *R.* XLVII. 379.
— V., Vektordifferentiation und Vektorintegration. *R.* XLIX. 256.
Fonces-Diacon, siehe de Forcrand.
Foote, H. W., Doppelchloride von Cäsium und Quecksilber und ihre Löslichkeit. *R.* XLVIII. 252.
— Jodide des Cäsiums. *R.* XLVII. 125.
— Thiocyanates of Silver and Potassium and their Solubility. XLVI. 79.
Forch, C., Änderung des Molekularvolumens gelöster Salze mit der Temperatur. *R.* XLIX. 508.
— Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff. *R.* XLVII. 631.
de Forcrand, Bildungswärme des Chlorhydrats. *R.* XLVII. 753.
— Hydratation des Zinkoxyds. *R.* XLIX. 119.
— Untere Werte für die totale Bildungswärme der Verbindungen. *R.* XLVII. 745.
— Zusammensetzung der Gashydrate. *R.* XLIX. 245.
— u. Fonces-Diacon, Einige Eigenschaften des Schwefels-, Selen- und Tellurwasserstoffs. *R.* XLVII. 500.
Ford, W. E., Chemische Zusammensetzung des Axinits. *R.* XLVIII. 124.

Forest, Palmer jr., A. de, Beziehung der Dielektrizitätskonstante des Wassers zur Temperatur und Frequenz. *R.* XLVIII. 256.
Foerster, F., Kenntnis des Überganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze. *R.* XLVII. 633.
— u. A. Friessner, Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden elektrolytische Dithionatbildung. *R.* XLIX. 636.
Fortey, E. C., siehe S. Young.
Frankland, P. F., u. E. Ormerod, Einfluss der zyklischen Radikale auf optische Aktivität. *R.* XLVIII. 120.
— u. A. Slator, Einfluss verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Tartramids. *R.* XLVIII. 120.
— H. L. Heathcote u. C. J. Green, Nitrierung von Diäthylmonobenzol- und Mono-p-toluyltartraten. *R.* XLVII. 249.
— — u. H. J. Hartle, Nitroweinsäure und einige ihrer Ester. *R.* XLVII. 248.
Franklin, E. C., u. P. Cady, Ionengeschwindigkeiten in Lösungen in flüssigem Ammoniak. *R.* XLIX. 383.
Frazer, J. C. W., Beziehungen zwischen der Farbe und der Zusammensetzung *R.* XLVIII. 252.
— Konstitution der Alkalisalze der Nitrophenole. *R.* XLVIII. 252.
Frenzel, C., Wässerige Ammoniaklösungen. *R.* XLVIII. 741.
Freundlich, H., siehe F. Emslander.
Friderich, L., siehe A. Guye.
— siehe E. Mallet.
Friedberger, O., siehe E. Müller.
Friessner, A., siehe F. Foerster.
Frühling, R., Anleitung zus Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung. Zweite Auflage. *R.* XLIX. 256.
Füchtbauer, Chr., Freiwillige Erstarrung unterkühlter Flüssigkeiten. XLVIII. 549.
Fyffe, W. A., siehe J. Winkler.

Galeotti, G., Elektromotorische Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen. XLIX. 542.
Galine, A., u. A. Solomonow, siehe J. Kablukow.
Gallenkamp, W., Bestimmung von Kapillaritätskonstanten mit Adhäsionsplatten. *R.* XLVII. 631.
Gamgee, A., Chemische und physikalische Eigenschaften des Hämoglobins. *R.* XLVII. 371.
Gamgee, A., Verhalten von Oxyhämoglobin, Karboxyhämoglobin, Methämoglobin im magnetischen Felde. Elektrolyse der Hämoglobinverbindungen. *R.* XLVII. 371.
Gardner, D., u. D. Gerassimoff, Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit. XLVIII. 359.
Gattermann, L., Praxis des organischen Chemikers. *R.* XLVII. 255.
Gaudechon, siehe M. Berthelot.
Gedikus, F. W., System der Kinetik im Grundriss. *R.* XLIX. 256.
Geer, C. W., siehe W. W. Coblentz.
Geffcken, G., Löslichkeitsbeeinflussung. XLIX. 257.
Gehrcke, E., siehe O. Lummer.
Geiger, A., siehe M. Bodenstein.
Gerassimoff, D., siehe D. Gardner.
Getman, F. H., siehe H. C. Jones.
Gibbs, J. W., Diagrammes et Surfaces thermodynamiques. *R.* XLIX. 638.
Giran, H., Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure. *R.* XLIX. 245.
— Thermische Untersuchung der Metaphosphorsäure. *R.* XLIX. 248.
Gläser, M., siehe A. Coehn.
Goebel, J. B., Genauere Zustandsgleichung der Gase. XLVII. 471; XLIX. 129.
Goldschmidt, H., u. K. Ingebrechtsen, Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. XLVIII. 435.
— u. H. Keller, Dynamische Untersuchung über die Bildung der Azofarbstoffe. *R.* XLIX. 631.
— u. H. Larsen, Katalytische Wirkung von Metallchloriden. XLVIII. 424.
— V., Ätzfiguren, deren Entstehung und Eigenart. *R.* XLVIII. 122.
— Mechanik des Lösungsprozesses. *R.* XLIX. 506.
Goldstein, E, Durch Strahlen erzeugte Nachfarben. *R.* XLIX. 508.
Gomberg, M., Triphenylmethyl. *R.* XLIX. 635.
Gossner, B., Dimorphie der Tellursäure $Te(OH)_6$. *R.* XLVIII. 123.
— Zwei neue Doppelhalogenide. *R.* XLVIII. 123.
— Untersuchung polymorpher Körper. *R.* XLVIII. 125.
Gouy, M., Kapillarelektrische Eigenschaften der organischen Basen und ihrer Salze. *R.* XLVII. 503.
— Maxima der Elektrokapillarkurve einiger organischer Verbindungen. *R.* XLVII. 752.
Graebe, C., Beständigkeit der Hypo-

chlorite und Hypobromite. *R.* XLIX. 631.
Gramond, A. de, Einfluss der Selbstinduktion auf Funkenspektren. *R.* XLVII. 502.
Grätz, L., Eigentümliche Strahlungserscheinungen. *R.* XLVII. 497.
Gray, A., Lehrbuch der Physik. Erster Band. *R.* XLVIII. 750.
Green, C. J., u. H. L. Heathcote, siehe P. F. Frankland.
Grenet, L., siehe G. Charpy.
Grünberg, N., Hypothese zur Thermodynamik. *R.* XLVIII. 639.
Grüneisen, E., siehe L. Holborn.
Grünhut, L., Verhalten des Borax zu Kohlensäure. XLVIII. 569.
Grunmach, L., Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Luft. *R.* XLVII. 630.
— Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Kapillarwellen. *R.* XLVII. 630.
— Nach der Kapillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. *R.* XLIX. 624.
Guillaume, Ch. Ed., Neue Untersuchungen über die Ausdehnung des Nickelstahls. *R.* XLVIII. 624.
— Vorübergehende und dauernde Änderungen des Nickelstahls. *R.* XLVIII. 624.
Guillet, L., Legierungen des Kupfers mit Aluminium. *R.* XLVII. 745.
— Mikrographie des Nickelstahls. *R.* XLVIII. 624.
— Zinn-Aluminiumlegierungen. *R.* XLVII. 750.
Guinchant, J., Elektrische Leitfähigkeit der Metallsulfide. *R.* XLVII. 503.
Guntz, Darstellung von Baryum. *R.* XLVII. 749.
— Methode zur Darstellung der Metallnitride. *R.* XLIX. 241.
Gutbier, A., Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide. *R.* XLVIII. 739.
— Flüssiges Hydrosol des Selens. *R.* XLVIII. 739.
— Kolloidales Tellur. *R.* XLVIII. 739.
— Studien über kolloidale Sulfide. *R.* XLVIII. 739.
Guthe, K. E., Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. *R.* XLVII. 242.
Guye, A., u. L. Friderich, Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten. *R.* XLVII. 635.
— u. E. Mallet, Kritische Konstanten und die Polymerisierung einiger organischer Verbindungen. *R.* XLVII. 498.
Guye, A., u. E. Mallet, Kritische Konstanten und Molekulargrössen der höhern Kohlenwasserstoffe. *R.* XLVII. 752.
— u. F. L. Perrot. Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz. *R.* XLIX. 238. 240.

Haber, F., Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse. *R.* XLVII. 380.
— u. R. Russ, Elektrische Reduktion. XLVII. 257.
Hadamard, J., Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique. *R.* XLVIII. 128.
Hagen, E., u. H. Rubens, Reflexionsvermögen von Metallen. Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten. *R.* XLVII. 381.
Hagenbach, A., Änderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt. Elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen. Absorptionsspektra von Lösungen mit Jodsalzen. *R.* XLVII. 378.
— Lithiumspektrum. *R.* XLVII. 382.
— Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel. *R.* XLIX. 379.
Hahn, O, Nachtrag zu der Untersuchung des Gleichgewichts $CO_2 + H_2O = CO_2 + H_2$. XLVIII. 735.
Hambuechen, C., siehe C. F. Burgess.
Hamburger, F., Arteigenheit und Assimilation. *R.* XLIX. 639.
— H. J., Konzentrationsangabe von Lösungen. XLVII. 495.
Hansen, Fr. C. C., Gefrierpunkt des Nitrobenzols. XLVIII. 593.
Hantzsch, A., Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen. XLVIII. 289.
— Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine. *R.* XLIX. 630.
— Strukturisomere Quecksilbercyanurate. *R.* XLIX. 630.
— u. Ad. Barth, Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze. *R.* XLIX. 629.
— u. F. E. Dollfuss, Charakteristik von Pseudosäuren durch die „Ammoniakreaktion". *R.* XLIX. 629.
— u. E. Voegelen, Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol. *R.* XLIX. 629.

Harden, A., siehe Dyson.
Hardy, W. B., u. E. G. Willcock, Oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid. XLVII. 347.
Harries, C., siehe E. Fischer.
Hartle, H. J., u. H. L. Heathcote, siehe P. F. Frankland.
Hartley, W. N., Absorptionsspektren der Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen. *R.* XLVIII. 115.
— Absorptionsspektren der Metallnitrate. *R.* XLVII. 250.
— Farbenänderungen bei Kobaltsalzen. *R.* XLVII. 252.
Haschek, E., siehe F. Exner.
Haupt, W., Methode zur Dampfdichtebestimmung durch Druckvermehrung. XLVIII. 713.
Heathcote, H. L., u. C. J. Green, siehe P. F. Frankland.
— u. H. J. Hartle, siehe P. F. Frankland.
Hebb, Thos. C., Bestimmung der Gefrierpunktsdepression verdünnter Elektrolytlösungen. *R.* XLVIII. 383.
— Bestimmung der Gefrierpunktsdepressionskonstante bei Elektrolyten. *R.* XLVIII. 383.
— Konstante der Gefrierpunktserniedrigung für Elektrolyte. *R.* XLVII. 374.
Heger, R., siehe R. Henke.
Helm, G., Bemerkung. XLIX. 618.
— Erwiderung. XLVII. 233.
Hemptinne, A. de, Einfluss des Druckes auf die Fortpflanzung einer Explosion in Gasen. *R.* XLIX. 626.
— Influence de la décharge électrique par les pointes, sur la combinaison et la décomposition des gaz. XLVI. 13.
— Radioaktive Substanzen auf die Lumineszenz der Gase. *R.* XLVII. 750.
Henderson, G. G., u. J. Prentice. Einfluss von Molybdän- und Wolframtrioxyd, Drehungsvermögen der *l*-Milchsäure und des Kalium-*l*-laktats. *R.* XLVII. 251.
Henke, R., u. R. Heger, Schloemilchs Handbuch der Mathematik. *R.* XLVII. 254.
Henning, F., siehe L. Holborn.
Henri, V., Gesetz der Wirkung des Invertins. *R.* XLVII. 749.
— Theorie der Wirkung einiger Diastasen. *R.* XLIX. 244.
Henriet, H., Neue organische Substanz in der atmosphärischen Luft. *R.* XLIX. 120.
Hering, C., Potentiometer: Bestimmung elektrolytischer Widerstände mittels Gleichstrominstrumenten. *R.* XLVII. 242.
Herschkowitsch, M., Umwandlung des Bergkristalls in den amorphen Zustand. XLVI. 408.
Herz, W., Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden. *R.* XLVIII. 740.
— Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure. *R.* XLVIII. 743.
— Über die Lösungen. *R.* XLIX. 255.
Herzog, J., siehe W. Manchot.
Hess, H., Schichtung und Bänderung der Gletscher. *R.* XLIX. 117.
Hewitt, J. T., u. B. W. Perkins, Fluoreszierende Verbindungen. Nitroderivate des Fluoreszeïns. *R.* XLVII. 370.
Heycock, C. T., u. F. H. Neville, Konstitution der Kupfer- und Zinnlegierungen. *R.* XLVII. 372.
Heydweiller, A., Innerer Druck in wässerigen Salzlösungen. *R.* XLVII. 379.
Hill, A. C., Umkehrbarkeit von Enzym- und Fermentwirkung. *R.* XLVIII. 249.
Hillyer, H. W., Reinigungsvermögen der Seife. *R.* XLVIII. 254.
— Studie von Seifenlösungen. *R.* XLVIII. 254.
Hinkins, J. E., siehe S. F. Acree.
Hirsch, C., u. C. Beck, Viskosität des lebenden menschlichen Blutes. *R.* XLVII. 637.
Hittorf, I. W., u. J. Plücker, On the Spectra of Ignited Gases and Vapours. *R.* XLIX. 510.
Hoff, J. H. van't, Friedrich Wilhelm Ostwald. 46. V.
— Physical Chemistry in the Service of the Sciences. *R.* XLVII. 511.
— Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. *R.* XLVIII. 753.
Hofman, K., Radioaktive Stoffe. *R.* XLVIII. 640.
Holborn, L., u. A. Day, Thermoelektrizität einiger Metalle. *R.* XLVII. 637.
— u. E. Grüneisen, Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur. *R.* XLVII. 631.
— u. F. Henning, Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes. *R.* XLVII. 631.
Hollard, A., Existenz elektrolytischer Peroxyde des Bleies, Nickels und Wismuts. *R.* XLVIII. 626.
Hollemann, O. F., Lehrbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. *R.* XLVIII. 512.
Holt, siehe H. Moissan.
Horn, D. W., u. Elizabeth M. van Wagener, Löslichkeitskurve von Natriumtetraborat. *R.* XLVIII. 253.
Hoyer, E., u. H. Wartenberg siehe W. Connstein.

Hudson, C. S., Gegenseitige Löslichkeit von Nikotin in Wasser. XLVII. 113.
Hübl, Freiherr A. v., Ozotypie. *R.* XLVII. 639.
Hulett, G. A., Löslichkeit und Korngrösse. XLVII. 357.
— Quecksilbersulfat und die Normalelemente. XLIX. 483.
— u. L. E. Allen, Löslichkeit des Gipses. *R.* XLVII. 123.
Hull, G. F., siehe E. F. Nichols.
Hušek, B., siehe Fr. Plzák.

Ingebrechtsen, K., siehe H. Goldschmidt.
Inglis, J. K. H., Ozon. Bestimmung, Löslichkeit und Reaktion mit Hydroperoxyd. *R.* XLVIII. 115.
— siehe H. Marshall.
— siehe W. W. Taylor.

Jäger, F. M., Identität des Hallstädter Simonyits mit dem Astrakanit. *R.* XLIX. 507.
— Kristallographische Charakteristik der stellungsisomeren nitrierten und halogenierten Benzoesäurederivate. *R.* XLVIII. 124.
— Molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen. *R.* XLIX. 506.
— W., u. H. Diesselhorst, Wärmeleitung, Elektrizitätaleitung, Wärmekapazität und Thermokraft einiger Metalle. *R.* XLVII. 637.
— u. H. v. Steinwehr, Wasserwert eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. *R.* XLVII. 377.
Jannasch, P., Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. *R.* XLVII. 255.
Jewett, F. B., Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen und eine experimentelle Anwendung auf die Fälle des Natriums und Quecksilbers. *R.* XLVII. 120.
Jickeli, C. F., Unvollkommenheit des Stoffwechsels. *R.* XLIX. 508.
Joannis, A., Wirkung des Borchlorids auf gasförmiges Ammoniak. *R.* XLIX. 246.
Job., A., Reaktion zwischen Glukose und den Karbonaten des Cers. *R.* XLVII. 502.
— Salze seltener Erden als Erzeuger der Oxydation. *R.* XLVIII. 506.
Johnsen, A., Biegungen und Translationen. *R.* XLIX. 117.
Johnson, W. Mc. A., Reversible Kupferoxydelektrode. *R.* XLIX. 382.
Jones, H. C., u. Ch. G. Carroll, Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffdioxyd durch Salze u. Säuren. *R.* XLVII. 120.
Jones, H. C., u. F. H. Getman, Hydrate in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten. XLIX. 385.
— — Molecular-lowering of the Freezing-point of Water produced by concentrated Solutions of certain Electrolytes. XLVI. 244.
— u. Ch. F. Lindsay, Leitfähigkeit gewisser Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Mischungen aus diesen Lösungsmitteln. *R.* XLVII. 239.
— u. G. Murray, Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd durch Schwefelsäure und Essigsäure. *R.* XLVIII. 382.
— — Verminderung der Assoziation einer Flüssigkeit durch Anwesenheit einer andern assoziierten Flüssigkeit. *R.* XLVIII. 382.
Jüptner, H. v., Lehrbuch der physikalischen Chemie. 1. Teil. *R.* XLVIII. 511.
Jungius, C. L., Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehrern aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen. XLIX. 368.

Kablukow, Iw., A. Solomonow und A. Galine, Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol. XLVI. 399.
Kahlbaum, G. W., K. Roth u. P. Siedler, Metalldestillation und über destillierte Metalle. *R.* XLVIII. 504.
Kahlenberg, L., Einwirkung von metallischem Magnesium auf wässerige Lösungen. *R.* XLVIII. 255.
— Electrical Conductivity of Solutions in Sulphocyanates. XLVI. 64.
— Potentialunterschiede zwischen metallischem Kadmium und Lösungen von Jodkadmium in verschiedenen Lösungsmitteln. *R.* XLIX. 382.
— u. O. E. Ruhoff, Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Amylamin. *R.* XLVIII. 371.
— u. H. Schlundt, Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Aktion in flüssiger Cyanwasserstoffsäure. *R.* XLVII. 239.
Kanolt, C. W., u. J. Livingston, siehe R. Morgan.
Kauffmann, H., Theorie der Pseudosäuren. XLVII. 618.
Kaufmann, W., Analogie zwischen dem elektrischen Verhalten Nernstscher Glühkörper und demjenigen leitender Gase. *R.* XLVII. 382.

Keim, A. W., Maltechnik. *R.* XLVII. 757.
Keller, H., siehe H. Goldschmidt.
Kenrick, E. B., u. F. B. Kenrick, Anwendung der Polarimetrie zur Bestimmung der Weinsäure in Handelsprodukten. *R.* XLVIII. 378.
— F. B., siehe E. B. Kenrick.
— siehe W. L. Miller.
Kiliani, H., siehe W. v. Miller.
Klein, J., Elemente der forensisch-chemischen Ausmittlung der Gifte. *R.* XLVII. 511.
Klien, J., siehe A. Werner.
Knopp, W., Löslichkeitsbeeinflussung von Wasserstoff und Stickoxydul in wässerigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe. XLVIII. 97.
Kock, A. C. de, Bildung und Umwandlung von fliessenden Mischkristallen. XLVIII. 129.
Koenig, G. A., Künstliche Darstellung von Mohawkit, Domeykit, Argentodomeykit, Stibiodomeykit, Keweenawit und anderer Arsenide. *R.* XLIX. 505.
Koenigsberger, J., Absorption des Lichtes in festen Körpern. *R.* XLVII. 637.
Kohlrausch, F., Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn G. A. Hulett. XLVII. 625.
Korn u. Strauss, Strahlen, welche vom radioaktiven Blei ausgesandt werden. *R.* XLVIII. 635.
Kremann, R., Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen. *R.* XLVIII. 745.
Kučera, Dr. G., Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. *R.* XLVII. 632.
Kühling, O., Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 3. Aufl. *R.* XLVIII. 757.
Kuenen, J. P., Beweis der Gibbsschen Phasenregel. *R.* XLVII. 375.
— Veränderung des Absorptionskoeffizienten eines Gases in einer Flüssigkeit mit der Temperatur. *R.* XLVII. 375.
Küspert, F., Kolloidales Silber und Gold. *R.* XLIX. 633.
Küster, F. W., Logarithmische Rechentafel für Chemiker. 4. Aufl. *R.* XLIX. 136.
— Wesen des metastabilen Zustandes. *R.* XLVIII. 743.
— u. Georg Dahmer, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung. *R.* XLVIII. 744.
Küster, F. W., u. A. Thiel, Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber. *R.* XLVIII. 744.
Kultascheff, N. V., Schmelzpunkt von Kalziumsilikat, Natriumsilikat und ihren Mischungen. *R.* XLIX. 620.
Kurnakow, N. S., u. N. A. Puschin, Schmelztemperaturen der Legierungen des Natriums mit Kalium. *R.* XLVII. 509.
— — Thalliumlegierungen. *R.* XLVII. 506.

Laar, J. J. van, Begriff der unabhängigen Bestandteile. XLVII. 228.
— Dampftension von flüssigen Gemischen. XLVII. 129.
— Potentialunterschied an der Grenzfläche von zwei verschiedenen, nicht mischbaren Lösungsmitteln, zwischen denen sich derselbe gelöste Elektrolyt verteilt hat. *R.* XLVII. 634.
Labatut, J., siehe M. Vèzes.
Laborde, A., siehe P. Curie.
Lachman, A., Ursache der verschiedenen Farben von Jodlösungen. *R.* XLVII. 125.
Lacombe, H., siehe G. Urbain.
Ladenburg, A., Reines Jod. *R.* XLIX. 636.
Larsen, H., siehe H. Goldschmidt.
Léauté, H., Encyclopédie scientifique des aide-mémoire. *R.* XLVIII. 758.
Lebeau, P., Gleichgewichte zwischen Kupfer, Silizium und Mangan. *R.* XLVIII. 626.
— Mangansilizid Si_2Mn. *R.* XLVIII. 626.
— Mangansilizide. *R.* XLVIII. 506.
— Verbindungen des Siliziums mit Kobalt und ein neues Kobaltsilizid. *R.* XLIX. 238.
— Zustand des Siliziums im Eisen und Ferrosilizium. *R.* XLVII. 751.
Le Blanc, M., Lehrbuch der Elektrochemie. Dritte Auflage. *R.* XLVIII. 748.
— u. K. Schick, Elektrolyse mit Wechselstrom. XLVI. 213.
Le Bon, G., Dissoziierende Wirkung verschiedener Gebiete des Spektrums. *R.* XLIX. 119.
Leduc, A., Elektrochemisches Äquivalent des Silbers. *R.* XLIX. 123.
— Elektrolyse des Silbernitrats. *R.* XLIX. 118.
— Elektrolyse von Salzgemischen. *R.* XLIX. 124.
— u. P. Sacerdote, Bildung flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz. *R.* XLIX. 240.
Leduc, A., u. P. Sacerdote, Bildung von Flüssigkeitstropfen und das Tatesche Gesetz. *R.* XLIX. 120.
Leiss, C., Neue Kamera zur stereoskopi-

schen Abbildung mikroskopischer und makroskopischer Objekte. *R.* XLVIII. 122.
Leiss, C., Neues Kristallrefraktometer. *R.* XLIX. 507.
Lepeschkin, W. W., Mathematischer Ausdruck der Geschwindigkeit des einseitigen Wasserstroms durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer. XLVIII. 596.
Le Rossignol, R., siehe F. G. Donnan.
Lesage u. Dongier, Untersuchung der Milchsäuregärung mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit. *R.* XLVII. 501.
Lewis, W. H., siehe J. Loeb.
Lichty, D. M., Löslichkeit des Chlorids, Bromids und Jodids von Blei in Wasser bei Temperaturen oberhalb 0°. *R.* XLVIII. 379.
Liebermann, C., Löslichkeit des benzoesauren Silbers. *R.* XLIX. 633.
Linck, S., Differentiation der Magmen. *R.* XLIX. 504.
Lind, S. C., Konstitution des Kalium-Ruthenium-Nitrosochlorids in wässeriger Lösung. *R.* XLVIII. 379.
Lindsay, Ch. F., siehe H. C. Jones.
Linke, F., Malerfarben, Mal- und Bindemittel und ihre Verwendung in der Maltechnik. *R.* XLVII. 757.
Lippmann, O. von, Chemie der Zuckerarten. Dritte Auflage. *R.* XLVIII. 755.
Livingston, J., Morgan, R., u. Kanolt, C. W., Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen. XLVIII. 365.
Locke, J., Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer. *R.* XLVII. 238.
Loeb, J., Einfluss der Ionen auf myogene und neurogene rhythmische Kontraktionen, auf embryonales Protoplasma und auf Muskelgewebe. *R.* XLVIII. 746.
— Künstliche Erzeugung normaler Larven aus den unbefruchteten Eiern des Seeigels (Arbacia). *R.* XLVIII. 746.
— Künstliche Parthenogenese bei Ringelwürmern und die Natur des Befruchtungsvorgangs. *R.* XLVIII. 746.
— Toxische und antitoxische Wirkungen der Ionen als Funktion ihrer Wertigkeit und möglicherweise ihrer elektrischen Ladung. *R.* XLVIII. 746.
— Verbindungen des Eiweisses mit Ionen und ihre Rolle bei den Lebensvorgängen. — Giftwirkung einer reinen Kochsalzlösung. *R.* XLVIII. 745.
Loeb, J., u. Lewis, W. H., Leben verlängernde Wirkung des Cyankaliums bei unbefruchteten Seeigeleiern. *R.* XLVIII. 746.
Loeb, W., u. Moore, R. W., Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols. XLVII. 418.
Loew, Fred A., Toxische Wirkung von H- und OH-Ionen auf Maissämlinge. *R.* XLVIII. 504.
— O., Katalase. *R.* XLVIII. 748.
— Spielt Wasserstoffperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle? *R.* XLIX. 628.
Loewenstamm, W., siehe A. Rosenheim.
Lowry, T. M., Studien über dynamische Isomerie. I. Die Multirotation von Glukose. *R.* XLVIII. 120.
Lulofs, P. K., Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols. XLIX. 341.
Lummer, O., Ziele der Leuchttechnik. *R.* XLVII. 383.
— u. E. Gehrcke, Bau der Quecksilberlinien. *R.* XLVII. 382.
Lumsden, J. S., Form des Pyrometers. *R.* XLVII. 252.
— Neuer Dampfdichteapparat. *R.* XLVII. 252.
Lundén, H., Katalyse von Äthylazetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten. XLIX. 189.
Lunge, G., Technisch-chemische Analyse. *R.* XLVIII. 509.
Lury, Ralph E. De, Oxydationsgeschwindigkeit des Kaliumjodids durch Chromsäure. *R.* XLVIII. 373.
Luther, R., Hydrolyse des Quecksilberchlorids. XLVII. 107.
— u. N. Schilow, Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge. XLVI. 777.
Lutz, O., Einwirkung des Ammoniaks auf halogensubstituierte Malonsäuren und ihren Homologen. *R.* XLIX. 630.

Mabery, Ch. F., Apparat zur kontinuierlichen Vakuumdestillation. *R.* XLVII. 236.
Macchiati, L., Photosynthese ausserhalb des Organismus. *R.* XLIX. 246.
Magie, W. F., Spezifische Wärme von Lösungen. *R.* XLIX. 252.
Mahler, G., Physikalische Formelsammlung. *R.* XLVIII. 753.
Makower, W., Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen für Luft und Wasserstoff. *R.* XLVIII. 251.
Mallet, E., siehe Ph. A. Guye.
— u. L. Friderich, Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten. *R.* XLVII. 636.

Manchot, W., Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul. *R.* XLVII. 504.
— u. J. Herzog, Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff. *R.* XLVII. 504.
Manley, J. J., siehe V. H. Veley.
Manno, R., Theorie der Bewegungsübertragung. *R.* XLVIII. 749.
Marchis, M. L., Thermodynamique. I. *R.* XLVIII. 512.
Marchlewski, L., Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Bilirubin, Biliverdin, Urobilin und Proteïnchrom. *R.* XLVII. 377.
— Vergleich des Phylloporphyrins mit dem Mesoporphyrin. *R.* XLVII. 377.
Marsh, A. L., Elektrolytische Zellen mit festem Elektrolyt. *R.* XLIX. 384.
Marshall, H., Dissoziation der Verbindung von Jod und Schwefelharnstoff. *R.* XLVII. 375.
— Thalliumsulfate und Doppelsulfate. *R.* XLVII. 376.
— u. J. K. H. Inglis, Einwirkung von Silbersalzen auf Lösungen des Ammoniumpersulfats. *R.* XLVII. 374.
Mathieu, J., Kapillarität der Lösungen. *R.* XLIX. 624.
Mc Clellan, Wm., Thermoelektrisches Verhalten von Nickelnitrat. *R.* XLIX. 380.
Mc Coy, H. N., Gleichgewicht zwischen Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Kohlendioxyd und Wasser. *R.* XLVIII. 374.
Mc Crae, J., Drehungsvermögen von Maldiamid. *R.* XLVIII. 121.
Mc Intosh, D., Vorlesungsversuch mit einem undissoziierten Salz. *R.* XLVIII. 379.
Mc Lennan, J. C., u. E. F. Burton, Versuche über die elektrische Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft. *R.* XLVIII. 369.
M'Dougall, W., Theorie der Muskelkontraktion. *R.* XLVIII. 746.
Melcher, A. C., siehe W. R. Whitney.
Mellor, J. W., Geschichte des Wasserproblems. *R.* XLVIII. 504. *R.* XLIX. 380.
— u. L. Bradshaw, Kinetik der Zuckerinversion. XLVIII. 353.
Mentrel, Baryumammonium und Baryumamid. *R.* XLIX. 241.
Mentzel, C., siehe C. Arnold.
Metz, G. de, Doppelbrechung bei mechanisch deformierten Flüssigkeiten. *R.* XLVII. 503.
Meusel, E., Zusammensetzung der chemischen Elemente. *R.* XLVIII. 510.
Meyer, F., Verbindungen des Goldes mit Chlor. *R.* XLVII. 748.
— H., Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. *R.* XLVIII. 508.
— J., Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls. *R.* XLIX. 632.
— Polyhalogenverbindungen der Erdalkalien. *R.* XLVIII. 505.
— Umwandlung polymorpher Substanzen. *R.* XLVIII. 744.
Meyerhoffer, W., Chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen. *R.* XLVIII. 507.
— Kongruente und inkongruente Schmelzen bei Doppelsalzen. XLVIII. 109.
— Reifkurven. XLVI. 379.
Milch, L., Schmelze von Quarzkörnern und Kalk. *R.* XLIX. 505.
Miller, W. Lash, u. F. B. Kenrick, Identifizierung basischer Salze. *R.* XLVIII. 372.
— W. v., u. H. Kiliani, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Fünfte Auflage. *R.* XLVIII. 753.
Minguin, J., u. G. de Bollemont, Rotationsvermögen der Ester des Borneols, Isoborneols und der Kamphokarbonsäure. *R.* XLVIII. 627.
Mittasch, A., Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd. XLVI. 37.
Mixter, W. G., Verbrennungswärme des Wasserstoffs. *R.* XLVIII. 377.
Mohr, O., Einfluss der Kohlensäure auf die Diastasewirkung. *R.* XLIX. 631.
Moissan, H., Einwirkung der Ammoniummetalle auf Schwefelwasserstoff. *R.* XLVII. 747.
— Elektrolyse des Ammoniumchlorids in flüssigem Ammoniak. *R.* XLVII. 746.
— Entzündungstemperatur und Brennbarkeit der drei Modifikationen des Kohlenstoffs im Sauerstoff. *R.* XLIX. 245.
— Gegenwart von Argon in den Gasen der Quelle Bordeu zu Luchon und über die Gegenwart von freiem Schwefel im Schwefelwasser der Grotte. *R.* XLIX. 247.
— Methode zum Arbeiten mit verflüssigten Gasen in zugeschmolzenen Röhren. *R.* XLVII. 747.
— Neue Darstellungsmethode des Siliziumhydrürs, Si_2H_6. *R.* XLIX. 247.
— Synthese der wasserfreien Alkalihydrosulfite und Erdalkalihydrosulfide. *R.* XLIX. 240.
— Untersuchung des Ammoniumamalgams. *R.* XLVII. 748.

Moissan, H., Untersuchungen über das Jodpentafluorid. *R.* XLIX. 289.
— Zerlegung des Kalziumammoniums und des Lithiumammoniums durch Chlorammonium. *R.* XLVII. 746.
— u. Holt, Darstellung und Eigenschaften des Vanadiumsilizids. *R.* XLIX. 120.
— — Darstellung und Eigenschaften eines neuen Vanadiumsilizids. *R.* XLIX. 239.
— u. S. Smiles, Herstellung und Eigenschaften eines neuen Siliziumwasserstoffs. *R.* XLVII. 501.
Moore, R. W., siehe W. Löb.
Moreau, G., Adiabatische Kurve. *R.* XLVII. 746.
— Halleffekt und die Beweglichkeiten der Ionen in der Salzflamme. *R.* XLIX. 247.
— Ionisation einer Salzflamme. *R.* XLIX. 244.
Morley, E. W., Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen. XLIX. 95.
Morse, H. N., Elektrolytisch hergestellte osmotische Membranen. *R.* XLVII. 120.
Moses, A. J., Eglestonit, Terlinguait und Montroydit. *R.* XLIX. 506.
— u. A. F. Rogers, Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Kristallen auf Grund von Koordinatenwinkeln und Millerschen Indizes. *R.* XLVIII. 121.
Mosler, H., Temperaturkoeffizient des Magnetismus einiger Salzlösungen der Eisengruppe. *R.* XLVII. 633.
Moss, S. A., Allgemeines Gesetz für Dampfdrucke. *R.* XLIX. 253.
Mott, W. R., siehe H. E. Patten.
Mühlenbein, J., Innere Reibung von Nichtelektrolyten. *R.* XLVII. 380.
Mühlhauser, B., siehe F. Fichter.
Müller, E., u. O. Friedberger, Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse. *R.* XLIX. 637.
— H., Arbeiten mit Rollfilms. *R.* XLVIII. 637.
— W., siehe L. C. de Coppet.
— W. J., Passivität der Metalle. XLVIII. 577.
Mulliken, S. P., Method for the Identification of Pure Organic Compounds. *R.* XLIX. 255.
Murray, G., siehe H. C. Jones.

Nernst, W., Bemerkung zur Notiz von Herrn Wegscheider. XLIX. 232.
— Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds. XLVI. 720.
Nernst, W., Theoretische Chemie. *R.* XLVII. 253.
— Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. XLVII. 52.
— u. J. Sand, Kenntnis der unterchlorigen Säure. Elektromotorisches Verhalten. XLVIII. 601.
Neumann, B., Metalle. *R.* XLVIII. 758.
Neville, F. H., siehe C. T. Heycock.
Nichols, E. F., u. G. F. Hull, Strahlungsdruck. *R.* XLIX. 379.
Norden, K., Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. *R.* XLVII. 244.
Noyes, A. A., and W. D. Coolidge, Electrical Conductivity of Aqueous Solutions at High Temperatures. XLVI. 323.
— W. A., Text Book of Organic Chemistry. *R.* XLVII. 128.
Nutting, P. G., Reflexionsvermögen von Selen, Cyanin und Glas im Ultraviolett. *R.* XLVIII. 255.

Olszewski, K., Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff. *R.* XLIX. 625.
Oppenheimer, C., Fermente und ihre Wirkungen. *R.* XLVII. 127.
Ormerod, E., siehe P. F. Frankland.
Osaka, Y., siehe A. Coehn.
Ostwald, W., Malerbriefe. *R.* XLIX. 126.
Oettingen, A. J. von, J. C. Poggendorffs Biographisch-literarisches Handwörterbuch. Vierter Band. *R.* XLVIII. 754.
Overton, E., Aufnahme der Anilinfarben durch die lebende Zelle. *R.* XLVII. 634.

Paal, C., Kolloidales Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Silber und Gold. *R.* XLIX. 633.
Park, G. J., Dicke der durch Kondensation an der Oberfläche eines festen Stoffes gebildeten flüssigen Schicht. *R.* XLIX. 503.
Paschen, F., siehe C. Runge.
Paterson, Chas. S., siehe J. W. Walker.
Patten, H. E., Einwirkung von in verschiedenen Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Metalle. *R.* XLVII. 238.
— Einfluss des Lösungsmittels auf elektrolytische Leitung. *R.* XLVII. 243.
— u. W. R. Mott, Einzelpotentiale der Alkalimetalle: Natrium und Kalium. *R.* XLIX. 384.
Pélabon, H., Wirkung von Sauerstoff auf Merkurisulfid. *R.* XLVII. 631.

Pellat, H., Bemerkung zur Notiz des Herrn Ponsot: „Über die elektromotorische Kraft eines thermoelektrischen Elements". *R.* XLIX. 249.
— Cours d'électricité. II. Electrodinamique, Magnetisme, Induction, Mesures électromagnétiques. *R.* XLVIII. 128.
— Methode zur absoluten Bestimmung sehr niedriger Temperaturen. *R.* XLVII. 750.
Perkins, P. W., siehe J. T. Hewitt.
Perman, E. P., Dampfdruck von wässerigen Ammoniaklösungen. *R.* XLVIII. 118.
Perrot, F. L., siehe Ph. A. Guye.
Pfaff, F. W., Dolomitbildung. *R.* XLIX. 504.
Pfannhauser, Dr. W., Die Galvanoplastik. *R.* LXVIII. 510.
Pfeffer, W., Pflanzenphysiologie. 2. Auflage. Zweiter Band, zweite Hälfte. *R.* XLIX. 127.
Pfeffermann, E., siehe J. Tafel.
Pfeiffer, E., Physikalisches Praktikum für Anfänger. *R.* XLVII. 754.
— P., Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen speziell der ungesättigten Systeme. XLVIII. 40.
Philip, J. C., Gefrierpunktskurven für einige binäre Gemische von organischen Substanzen. *R.* XLVIII. 115.
Pissarjewski, L., Katalyse der Salze der Übersäuren. *R.* XLVIII. 739.
Pizzighelli, G., Photographische Prozesse. *R.* XLVII. 639.
Plotnikow, W. A., Elektrisches Leitvermögen der Lösungen in Brom. XLVIII. 220.
Plücker, J., siehe J. W. Hittorf.
Plzák, E., Experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wässeriger Natronlauge. *R.* XLVIII. 742.
— u. B. Hušek, Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle. XLVII. 733.
Pockels, A., Spontanes Sinken der Oberflächenspannung von Wasser, wässerigen Lösungen und Emulsionen. *R.* XLIX. 624.
Poehl, A. de, Wirkungen der Katalysatoren auf die Funktionen des Organismus. *R.* XLIX. 247.
Poincaré, H., Wissenschaft und Hypothese. *R.* XLIX. 254.
Polenske, Ed., Neue Methode zur Bestimmung des Kokosnussfettes in der Butter. *R.* XLVIII. 248.
Ponsot, Elektromotorische Kraft eines thermoelektromotorischen Elements. *R.* XLIX. 249.
Ponsot, Methode zur Auswertung der Temperaturen in absoluter Skala. *R.* XLIX. 249.
Posternak, Dr. S., Physikalische Eigenschaften der Albuminmizelle. *R.* XLVII. 627.
Pottevin, H., Einfluss der stereochemischen Konfiguration der Glukoside auf die Wirkungsart hydrolysierender Diastasen. *R.* XLVIII. 626.
Precht, J., siehe C. Runge.
Prentice, J., siehe G. G. Henderson.
Preuner, G., Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf. XLVII. 385.
Price, J. S., Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze. *R.* XLIX. 627.
— Zusammensetzung der Caroschen Säure. *R.* XLVIII. 249.
— and A. D. Denning, Influence of persulphates on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by means of colloidal Platinum. XLVI. 89.
Prytz, K., Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen. XLVII. 729.
Przibylla, Spezifisches Gewicht des Sylvins, Bischofits, Karnallits und die Bildung des Karnallits aus seinen Komponenten. *R.* XLIX. 505.
Puschin, N. A., siehe N. S. Kurnakow.

Quincke, G., Oberflächenspannung. *R.* XLIX. 624.

Ramsay, R. R., Volumenänderungen in den Clarkschen und in den Kadmiumzellen, und ihre Beziehung zur Veränderung der elektromotorischen Kraft unter dem Einflusse von Druck. *R.* XLVIII. 369.
— W., Introduction to the study of physical chemistry. *R.* XLVIII. 637.
— Joseph Black. *R.* XLIX. 639.
— Text-Books of Physical chemistry. *R.* XLVIII. 637.
— u. F. Soddy, Versuche über die Bildung von Helium aus Radium. XLVIII. 682.
— — Versuche über Radioaktivität und die Entstehung von Helium aus Radium. XLVII. 490.
Ramsden, W., Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen" (Oberflächenhäutchen, Emulsionen, Koagulation). XLVII. 336.
Rayleigh, Destillation binärer Gemische. *R.* XLVII. 372.

Re, F., Hypothese über die Natur der radioaktiven Stoffe. *R.* XLVIII. 635.
Recoura, A., Aluminiumchlorosulfat. *R.* XLIX. 241.
— Einwirkung der Salzsäure auf die Sulfate des dreiwertigen Aluminiums, Chroms und Eisens. *R.* XLIX. 121.
Reed, C. J., Erscheinungen bei elektrolytischer Leitung. *R.* XLIX. 381.
Reinganum, M., Über die Frage genauer Molekulargewichtsbestimmungen aus der Dampfdichte. XLVIII. 697.
Reynolds, J. E., u. E. A. Werner, Dynamische Isomerie des Thioharnstoffs und des Rhodanammoniums. *R.* XLVII. 246.
Richards, Th. W., Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens. Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken. XLIX. 15.
— Einheit der Atomgewichte. *R.* XLVII. 505.
— Inclusion and occlusion of solvent by crystals. XLVI. 189.
— u. E. H. Archibald, Atomgewicht vom Cäsium. *R.* XLVII. 119.
— u. Fr. Bonnet, Veränderliches hydrolytisches Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat. XLVII. 29.
— u. W. N. Stull, Neue Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. XLIX. 1.
Richardson, A., Destillation des Chlorwassers. *R.* XLVII. 252.
Richarz, F., Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd. *R.* XLIX. 620.
Ridout, H. V., Grösse von Atomen. *R.* XLVII. 377.
Riiber, C. N., u. J. Schetelig, Verbrennungswärme einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen. XLVIII. 345.
Rimbach, E., Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. *R.* XLIX. 633.
Rindell, A., Löslichkeit des Dikalziumphosphats. *R.* XLVII. 498.
Ringer, W. E., Mischkristalle von Schwefel und Selen. *R.* XLVIII. 742.
— siehe E. Cohen.
Rinne, F., Umformung von Kalkspatkristallen und von Marmor unter allseitigem Druck. *R.* XLIX. 117.
— Verschwinden und Wiedererscheinen des Magnetismus beim Erhitzen und Abkühlen von Magneteisenerz. *R.* XLIX. 384.
— Verwandtschaft von Bromradium und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht. *R.* XLVIII. 126.
Roberts, Ch. F., u. L. Brown, Einwirkung von metallischem Magnesium auf wässerige Lösungen. *R.* XLVIII. 255.
Robertson, A. J., siehe J. Walker.
Rocherolles, J., siehe E. Charabot.
Roeber, E. F., Theorie der Edison Nickel-Eisen-Zelle. *R.* XLVII. 245.
— Theorie des Edisonschen Akkumulators. *R.* XLIX. 381.
Roebuck, J. R., Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung und der umgekehrten Reaktion. *R.* XLVII. 121.
Rogers, A. F., siehe A. J. Moses.
— O. F., Transporteur zur Bestimmung der Indizes der Kristallflächen. *R.* XLIX. 118.
Root, J. E., Elektrochemische Analyse und die Voltasche Reihe. *R.* XLVIII. 376.
Rosenheim, A., u. W. Loewenstamm, Thiokarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze. *R.* XLIX. 623.
Roth, K., u. P. Siedler, siehe G. W. Kahlbaum.
Rothé, E., Contribution à l'étude de la polarisation des électrodes. *R.* XLIX. 510.
Rothmund, V., u. K. Drucker, Elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure. XLVI. 827.
Rubens, H., siehe E. Hagen.
Rüdorff, F., Grundriss der Chemie. Ausgabe B. 13. Aufl. *R.* XLVIII. 509.
Ruff, O., Katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids. *R.* XLIX. 632.
Ruhoff, O. E., siehe L. Kahlenberg.
Runge, C., u. F. Paschen, Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde. *R.* XLVII. 381.
— u. J. Precht, Bunsenflammenspektrum des Radiums. *R.* XLVII. 497.
Rupp, E., u. A. Schiedt, Jodometrie des Rhodanwasserstoffs. *R.* XLIX. 657.
— Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden. *R.* XLIX. 638.
Russ, R., siehe F. Haber.
Russel, E. J., Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff. *R.* XLVIII. 118.
Rutherford, E., Radioactivity. *R.* XLVIII. 638.
— u. F. Soddy, Verflüssigung der radioaktiven Emanationen. *R.* XLIX. 503.

Sabatier, P., u. J. B. Senderens, Direkte Hydrogenisation der Azetylene. *R.* XLIX. 120.

Sabatier, P., u. J. P. Senderens, Direkte Hydrogenisation der Stickoxyde nach dem Kontaktverfahren. *R.* XLIX. 124.
— — Reduktion der Kohlenstoffoxyde. Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Azetylenreihe zu solchen der Methanreihe. *R.* XLVII. 501.
— — Reduktion der Nitroderivate durch Wasserstoff in Gegenwart fein verteilter Metalle. *R.* XLIX. 123.
Sacerdote, siehe A. Leduc.
Sachs, A., Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium anderseits nach kristallographischen Beobachtungen. *R.* XLVIII. 123.
— Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System. *R.* XLVIII. 124.
Sack, M., Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation. *R.* XLIX. 622.
Sackur, O., Basische Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs. *R.* XLIX. 634.
— Chemisches Gleichgewicht zwischen Blei und Zinn bei Gegenwart ihrer Salzlösungen. *R.* XLVIII. 246.
Sagnac, G., Wellenlängen der N-Strahlen bestimmt aus deren Diffraktion. *R.* XLVIII. 636.
Samojloff, J., Abreissungsfiguren auf Kalzit. *R.* XLIX. 506.
Sand, J., Stärke der unterchlorigen Säure. XLVIII. 610.
— siehe W. Nernst.
Saposchnikow, A., Salpeterschwefelsäuregemische. XLIX. 697.
— Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphthalin. XLIX. 688.
Sauer, L., Bezugselektroden. XLVII. 146.
Schapire, B., Zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen. XLIX. 513.
Schaum, K., u. F. Schoenbeck, Unterkühlung und Kristallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe. *R.* XLVII. 377.
Schenck, R., Roter Phosphor. *R.* XLIX. 631.
Schetelig, J., siehe C. N. Riiber.
Scudder, H., Zuverlässigkeit der Dissoziationskonstante als Merkmal zur Bestimmung der Identität und Reinheit organischer Verbindungen. *R.* XLVIII. 372.
Scheye, A., Nochmals das Intensitätsgesetz. XLVIII. 237.
Schick, K., siehe M. Le Blanc.
Schiedt, A., siehe E. Rupp.
Schilling, J., Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreich. *R.* XLIX. 253.
Schilow, N., siehe R. Luther.
Schlund, H., Optisches Drehungsvermögen der Lösungen von Kampfer in Schwefelkohlenstoff, Monochlorschwefel, Phosphortrichlorid und Schwefeldioxyd. *R.* XLVIII. 370.
Schlundt, H., Relative Geschwindigkeiten der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Azetonitril. *R.* XLVII. 243.
— siehe L. Kahlenberg.
Schmidt, G. C., Chemische Wirkungen der Kathodenstrahlen. *R.* XLIX. 507.
— Kathodenstrahlen. *R.* XLVIII. 757.
— J., Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904. *R.* XLVIII. 638.
— Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs. *R.* XLVIII. 510.
Schoch, Eugen P., Das rote und das gelbe Quecksilberoxyd und die Quecksilberoxychloride. *R.* XLVIII. 381.
Schoenbeck, F., siehe K. Schaum.
Schreinemakers, F. A. H., Dampfdrucke im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. XLVII. 445; XLVIII. 257.
Schwab, F. J., u. J. Baum, Elektrolytische Kupferraffination. *R.* XLIX. 381.
Seidell, A., siehe F. K. Cameron.
Senderens, J. B., siehe P. Sabatier.
Shearer, J. S., Verdampfungswärme der Luft. *R.* XLIX. 252.
— Zusammenstellung der Literaturquellen über niedrige Temperaturen. *R.* XLVII. 238.
Shepherd, E. S., Elektrolytische Bestimmung von Metallen unter Verwendung einer rotierenden Kathode. *R.* XLIX. 380.
Sherrill, M. S., Nachtrag Quecksilberhaloide. XLVII. 103.
Siedler, P., u. K. Roth, siehe G. W. Kahlbaum.
Siethoff, E. G. A., Kristalluntersuchung im konvergenten polarisierten Licht. *R.* XLIX. 505.
Simon, L. J., Azidimetrischer Indikator. *R.* XLIX. 124.
Sinding-Larsen, A., Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolekülverbindungen. *R.* XLVII. 632.
Skirrow, F. W., Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor. *R.* XLVIII. 743.
Skraup, Zd. H., Chemie in der neuesten Zeit. *R.* XLVII. 253.
Slator, A., siehe P. F. Frankland.

Smiles, S., siehe H. Moissan.
Smith, A., Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. *R.* XLVII. 383.
— A. W., Bestimmung der Schmelzwärme des Eises. *R.* XLIX. 251.
— E. F., Elektro-chemical Analysis 3. ed. *R.* XLVIII. 127.
Snell, J. F., siehe W. O. Atwater.
Soddy, F., Entwicklung der Materie enthüllt durch die Radioaktivität. *R.* XLVIII. 638.
— siehe W. Ramsay.
— siehe E. Rutherford.
— J., Fortschritte im Gebiete der Radioaktivität. *R.* XLVII. 377.
Solomonow, A., u. A. Galine, siehe J. Kablukow.
Souza-Brandão, V. de, Skala von Lichtbrechungsindikatoren. *R.* XLIX. 505.
Speranski, A., Dampfdruck der festen Lösungen. XLVI. 70.
Sprankling, C. H. G., siehe W. A. Bone.
Stark, J., Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome. *R.* XLVIII. 126.
Steger, A., Die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in *o*- und *p*-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl. XLIX. 329.
— siehe C. A. Lobry de Bruyn.
Steinwehr, H. v., Angeblicher Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfathydrats. *R.* XLVII. 379.
— siehe W. Jäger.
Stieglitz, J., Theorien der Indikatoren *R.* XLVIII. 380.
Stolze, F., Chemie für Photographen. *R.* XLVIII. 128.
— Optik für Photographen. *R.* XLVIII. 512.
Stromeyer, C. E., Chemischer Gaswaschapparat. *R.* XLVII. 376.
Stull, W. N., siehe Th. W. Richards.
Sustschinsky, P. v., Untersuchung einiger künstlich dargestellten Verbindungen. *R.* XLVIII. 123.

Tafel, J., u. E. Pfeffermann, Elektrolytische Reduktion von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung. *R.* XLIX. 636.
Tammann, G., Abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz vom Druck. XLVI. 818.
Taylor, W. W., u. J. K. H. Inglis, Vorschlag zur Theorie der Aluminiumanode. *R.* XLVIII. 252.
Thatcher, C. J., Elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus. XLVII. 641.
Thiel, A., Jodometrie des Rhodanwasserstoffs. *R.* XLIX. 637.
— siehe F. W. Küster.
Thiesen, M., Spezifische Wärme des Wasserdampfes. *R.* XLIX. 507.
Thomas, V., Isomerie der Chlorobromide des Thalliums: Tl_4X_6. *R.* XLVII. 746.
Thomson, J. J., Conduction of Electricity through Gases. *R.* XLIX. 127.
— Elektrizitätsladung auf einem gasigen Ion. *R.* XLIX. 503.
Thovert, J., Folgerung aus der kinetischen Theorie der Diffusion. *R.* XLIX. 239.
— Studien über Diffusion. *R.* XLVII. 501.
Tijmstra Bz, S., Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen. XLIX. 345.
Tolloczko, St., siehe L. Bruner.
Tommasina, Th., Radioaktivität. *R.* XLVII. 499.
Tory, H. M., u. H. T. Barness, Studie einiger Elektrodeneffekte. *R.* XLIX. 383.
Tower, O. F., Konstitution organischer Nickel- und Kobaltsalze. *R.* XLVII. 124.
Traube, J., Physikalische Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte der Zustandsgleichung von van der Waals. *R.* XLIX. 620.
Trautz, M., Physikalische Chemie des Bleikammerprozesses. XLVII. 513.
Travers, M. W., Bildung von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff. XLIX. 224.
Trey, H., Rotationserscheinungen der Laktose. XLVI. 620.
Trillat, A., Oxydation des Ammoniaks und der Amine durch katalytische Wirkungen. *R.* XLVIII. 506.
Trowbridge, J., Gasförmige Konstitution der H- und K-Linien des Sonnenspektrums neben einer Diskussion der umgekehrten Gaslinien. *R.* XLVIII. 370.
Tschermak, A., siehe J. Bernstein.
— G., Chemische Zusammensetzung und Kristallform. *R.* XLIX. 118.
Tutton, A. E. H., Kristallisiertes Ammoniumsulfat. *R.* XLVIII. 117.
— Normales schwefelsaures Ammonium und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe. *R.* XLIX. 506.
— Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe. *R.* XLVIII. 117.

Ulke, T., Elektrolytische Raffination des Kupfers. *R.* XLVIII. 753.
Ullmann, F., Travaux pratiques de chimie organique. *R.* XLVII. 758.
Unruh, M. v., Konstanten des Schwefelkohlenstoffs. *R.* XLVIII. 740.
— siehe H. Erdmann.
Urbain, G., u. H. Lacombe, Neues flüchtiges Salz des Berylliums. *R.* XLVII. 749.

Valenta, E., siehe J. M. Eder.
Vanino, L., Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metallösungen. *R.* XLIX. 632.
Veley, V. H., Zersetzungsbedingungen des Ammoniumnitrits. *R.* XLVIII. 114.
— u. J. J. Manley, Chemische und physikalische Eigenschaften der konzentrierten Salpetersäure. *R.* XLVIII. 116.
Vernadsky, W., Theorie der Silikate. *R.* XLIX. 384.
Verneuil, A., Künstliche Bildung des Rubins durch Schmelzen. *R.* XLIX. 242.
Vèzes, M., u. J. Labatut, Apparat zur Darstellung von reinem Wasserstoff. *R.* XLVIII. 740.
Vignon, P., Entstehen negativer photographischer Bilder. *R.* XLVII. 502.
Villiger, V., siehe A. Baeyer.
Viola, C., Beitrag zur Zwillingsbildung. *R.* XLVIII. 124.
— Spaltbarkeit der Kristalle. *R.* XLIX. 117.
Voegelen, E., siehe A. Hantzsch.
Vogt, J. H. L., Silikatschmelzlösungen. Mineralbildung in Silikatschmelzlösungen. *R.* XLVII. 756.

Waals, van der, Ternäre Systeme. I. *R.* XLVII. 637.
Wagener, E. M. van, siehe D. W. Horn.
Wagner, J., Anfangsunterricht in der Chemie. *R.* XLIX. 640.
— Innere Reibung von Lösungen. XLVI. 867.
Walden, P., Anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel. *R.* XLVII. 505.
— Basische Eigenschaften des Kohlenstoffs. *R.* XLIX. 635.
— Mehrwertiger Sauerstoff. *R.* XLIX. 635.
— Organisches Lösungs- und Ionisierungsmittel. XLVI. 103.
Walker, J., Determination of Avidity by the Polarimetric Method. XLVI. 30.
— Einführung in die physikalische Chemie. *R.* XLVIII. 640.
Walker, J., Introduction to physical chemistry. *R.* XLIX. 127.
— Katalytische Razemisation des Amygdalins. *R.* XLVII. 370.
— Konstitution der Kampfersäure. *R.* XLVII. 368.
— Theorie der amphoteren Elektrolyte. XLIX. 82.
— Trennung von Arsen, Antimon und Zinn. *R.* XLVII. 250.
— Zustand des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung. *R.* XLVII. 250.
— u. W. A. Fyffe, Hydrate und die Löslichkeit des Baryumazetats. *R.* XLVII. 249.
— u. Chas. S. Paterson, Einfluss einiger Verunreinigungen auf die Ausbeute an Natron beim Amalgamverfahren. *R.* XLIX. 382.
— u. A. J. Robertson, Gefrierpunktserniedrigung in elektrolytischen Lösungen. *R.* XLVII. 373.
— u. J. K. Wood, Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrats. *R.* XLVII. 370.
Wallerant, F., Gruppierung von Kristallen verschiedener Art. *R.* XLIX. 243.
Walton jr., J. H., Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. XLVII. 185.
Wartenberg, H., u. E. Hoyer, siehe W. Connstein.
Watteville, C. de, Flammenspektra. *R.* XLIX. 248.
Watts, W. M., Existenz einer Beziehung zwischen den Spektren einiger Elemente und den Quadraten der Atomgewichte. *R.* XLVIII. 250.
Wedekind, E., Stereochemie. *R.* XLVIII. 509.
— Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure. *R.* XLIX. 638.
Wegscheider, R., Erwiderung an Herrn A. Byk. XLVII. 740.
— Zur Abwehr. XLIX. 229.
Werner, A., u. J. Klien, Tetraquodiammin- und Diazidodiaquodiamminchromsalze. *R.* XLIX. 630.
— E. A., siehe J. C. Reynolds.
Werners, A., Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der karbozyklischen Verbindungen XLVII. 256.
Westhauser, F., Studien über Natriumamalgam. *R.* XLVII. 629.
Wheeler, R. V., siehe W. A. Bone.
Whetham, C. D., Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei der Gefriertemperatur des Wassers. *R.* XLVII. 373.
— Theorie der elektrolytischen Dissoziation. *R.* XLVIII. 251.

White, J., siehe E. G. Constam.
Whitney, W. R., Elektrolyse des Wassers. *R.* XLVII. 241.
Whitney, W. R., Korrosion des Eisens. *R.* XLVIII. 378.
— u. A. C. Melcher, Ammoniaksilberverbindungen in Lösung. *R.* XLVII. 123.
Wildermann, M., Druckfehlerberichtigung zur Abhandlung. XLVI. 878.
— Influence of non-electrolytes upon the degree of dissociation. XLVI. 43.
— Reaktionsgeschwindigkeit vor Erreichung des vollständigen Gleichgewichts und des Umwandlungspunktes. II. Teil. *R.* XLVII. 371.
Willcock, E. G., siehe W. B. Hardy.
Wills, A. P., siehe H. du Bois.
Wilson, H. A., Bestimmung der Ladung auf den mittels Röntgenstrahlen gebildeten Ionen. *R.* XLIX. 503.
— W. E., siehe J. Mc Crae.
Winkelmann, A., Diffusion des Wasserstoffs durch Platin. *R.* XLIX. 626.
— Handbuch der Physik. 2. Auflage. *R.* XLVIII. 752.
Wood, J. K., Affinitäten einiger schwachbasischer Stoffe. *R.* XLVIII. 250.
— siehe F. Walker.
— R. W., Schirme, die nur für das ultraviolette Licht durchlässig sind, und deren Anwendung in der Spektrumphotographie. *R.* XLVIII. 250.
Wright, F. E., Kristallographische Untersuchung. *R.* XLIX. 506.
Wulf, Th., Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden. XLVIII. 87.
Wuth, B., Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen. *R.* XLIX. 634.
Wyk, H. J. van, Hydrate der Überchlorsäure. *R.* XLVIII. 739.
Wyrouboff, G., Bemerkungen über die Kolloide. *R.* XLVII. 628.

Young, S., Dampfdrucke, spezifische Volumina und kritische Konstante von n-Oktan. *R.* XLVII. 369.
— Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. *R.* XLVII. 247.
— Fractional Distillation. *R.* XLVIII. 127.
— Konstant siedende Gemische. *R.* XLVII. 248.
— u. E. C. Fortey, Dampfdrucke, spezifische Volumina und kritische Konstanten von Diisopropyl und Diisobutyl. *R.* XLVII. 369.
— — Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. *R.* XLVII. 247.

Zawidzki, J. v., Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$. XLVII. 721.
— Berichtigung zu dieser Abhandlung XLVIII. 384.
— Regnaultsches Gesetz. XLVI. 21.
Zehnder, L., Das Leben im Weltall. *R.* XLVII. 255.
Zenghelis, C., Chemische Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen. XLVI. 287.
Zimmermann, Y. G., Elektrische Metallabscheidung an rotierenden Kathoden. *R.* XLIX. 383.
Zsigmondy, R., Absorption des Lichts in Farbgläsern. *R.* XLVII. 382.

Sach-Register
zu Band XLVI, XLVII, XLVIII und XLIX.

Abreissungsfiguren auf Kalzit XLIX. 506.
Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen" XLVII. 336.
Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure XLIX. 502.
— der Gase, Abhängigkeit ders. von der Dichte XLIX. 502.
— — ultravioletten Strahlen durch Bilirubin, Biliverdin, Urobilin und Proteïnchrom XLVII. 377.
— des Lichts in Farbgläsern XLVII. 382.
— — — in festen Körpern XLVII. 637.
— Notiz über die selektive A. von Fuchsin und Cyanin XLVIII. 256.
— selektive von organischen Verbindungen, vorläufige Mitteilung über dies. XLIX. 253.
— ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten XLVII 381.
Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen XLVIII. 289.
Absorptionskoeffizient eines Gases in einer Flüssigkeit, Veränderung dess. mit der Temperatur XLVII. 375.
Absorptionsspektra der Metallnitrate XLVII. 250.
— der Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen XLVIII. 115.
— von Lösungen mit Jodsalzen XLVII. 378.
Absorptionsspektren, ultraviolette XLIX. 626.
Abwehr XLIX. 229.
Adhäsion elektrolytischer Metallniederschläge XLVIII. 376.
Adiabatische Kurve XLVII. 746.
Affinitäten einiger schwachbasischer Stoffe XLVIII. 250.
— mehrbasischer Säuren XLVIII. 114.
Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine XLIX. 630.
Agglutinierungsvorgänge, Versuch zu ihrer Deutung XLVIII. 615.
Agglutinine, physikalische Chemie ders. XLVI. 415.
Akkumulator, Edisonscher, Theorie dess. XLIX. 381.
Akkumulatorenbatterie, Edisonsche XLVII. 246.
Aktinium, Erzeugung induzierter Radioaktivität durch dass. XLVIII. 631.
Aktiniumsalze, induzierte Radioaktivität, hervorgerufen durch A. XLVIII. 630.
Aktivität, Einfluss der zyklischen Radikale auf optische A. XLVIII. 120.
— Einfluss verschiedener Substituenten auf die optische A. des Tartramids XLVIII. 120.
Albuminmizelle, physikalische Eigenschaften ders. XLVII. 627.
Alkalihydrosulfite und Erdalkalihydrosulfite, wasserfreie, Synthese ders. XLIX. 240.
Alkalimetalle, Elektrometallurgie ders. XLIX. 640.
Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904 XLVIII. 638.
Alkohol, wässeriger, Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in dems. XLIX. 629.
Aluminium, Legierungen dess. mit Kupfer XLVII. 745.
— — — — Zinn XLVII. 750.
Aluminiumanode, Vorschlag zur Theorie ders. XLVIII. 252.
Aluminiumchlorid, katalytische Wirkung dess. bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids XLIX. 632.
— Verbindungen dess. mit Alkalichloriden XLVII. 749.
Aluminiumchlorosulfat XLIX. 241.
Aluminiumfluorid XLIX. 246.
Aluminiummagnesiumlegierungen XLVII. 751.
Amalgamverfahren, Einfluss einiger Verunreinigungen auf die Ausbeute an Natron bei dems. XLIX. 382.

Ameisensäure, chemische Energie ders. XLVII. 629.
— Verdrängung der Salpetersäure aus Nitraten durch dies. XLVII. 629.
Amidgruppe, Physikalisch-chemische Untersuchungen in ihr XLVIII. 585.
Aminbasen, organische, Verhalten von Halogensilber zu dens. XLIX. 634.
Ammoniak, Einwirkung dess. auf halogensubstituierte Malonsäuren und ihren Homologen XLIX. 630.
— gasförmiges, Wirkung des Borchlorids auf dass. XLIX. 246.
— Oxydation dess. und der Amine durch katalytische Wirkungen XLVIII. 506.
— Kompressionskältemaschinen, Prüfung und Berechnung ausgeführter XLVII. 639.
Ammoniaklösungen, Dampfdruck von wässerigen A. XLVIII. 118.
— wässerige XLVIII. 741.
Ammoniakreaktion, Charakteristik von Pseudosäuren durch dies. XLIX. 629.
Ammoniaksilberverbindungen in Lösung XLVII. 123.
Ammoniaksodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre XLIX. 162.
Ammoniakverbindungen des wasserfreien Kupferchlorids XLIX. 124.
Ammonium, normales schwefelsaures und die Stellung dess. in der Alkalireihe XLIX. 506.
— Stellung dess. in der Alkalireihe XLVIII. 117.
Ammoniumamalgam, Untersuchung dess. XLVII. 748.
Ammoniumchlorid, Elektrolyse dess. in flüssigem Ammoniak XLVII. 746.
Ammoniummetalle, Einwirkung ders. auf Schwefelwasserstoff XLVII. 747.
Ammoniumnitrit, Zersetzungsbedingungen dess. XLVIII. 114.
Ammoniumpersulfat, Einwirkung von Silbersalzen auf Lösungen dess. XLVII. 374.
Ammoniumsulfat, kristallisiertes XLVIII. 117.
Amygdalin, katalytische Razemisation dess. XLVII. 370.
Amylalkohol, wässeriger, Zusammensetzung der Oberflächenschicht dess. XLIX. 381.
Analyse. Elektrochemische A. und die Voltasche Reihe XLVIII. 376.
Anfangsunterricht in der Chemie XLIX. 640.
Anilinfarben, Aufnahme ders. durch die lebende Zelle XLVII. 634.
Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 3. Auflage. XLVIII. 757.
Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung XLIX. 256.
— zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. 2. Auflage. XLVIII. 508.
Annuaire pour l'an 1904 XLIX. 127.
Anodisches Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen XLVIII. 744.
Antimon, dessen qualitative Trennung von Arsen und Zinn XLVII. 250.
— physikalisch-chemische Studien am sogen. explosiven XLVII. 1.
Antwort an Herrn G. Bakker XLVII. 743.
— — — Batschinski XLIX. 376.
Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie XLVII. 639.
Apparat zur kontinuierlichen Vakuumdestillation XLVII. 236.
Äquivalent, elektrochemisches, des Silbers XLIX. 123.
Arbeiten mit Rollfilms XLVIII. 637.
Arbeitsleistung, Beziehung der negativen Schwankung des Muskelstroms zur A. des Muskels XLVIII. 747.
Argon, Gegenwart dess. in den Gasen der Quelle Bordeu zu Luchon und über die Gegenwart von freiem Schwefel im Schwefelwasser der Grotte XLIX. 247.
Arsen, dessen qualitative Trennung von Antimon und Zinn XLVII. 250.
— gelbes XLVIII. 741.
Arsensesquioxyd, seine Konstitution XLVIII. 741.
Arsentrioxyd, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf A. in wässeriger Lösung XLVIII. 744.
Arteigenheit und Assimilation XLIX. 639.
β-l-Asparagin, Löslichkeit dess. XLVII. 611.
β-l-Asparaginsäure, Löslichkeit ders. XLVII. 611.
Assimilation und Arteigenheit XLIX. 639.
Assoziation. Verminderung der A. einer Flüssigkeit durch Anwesenheit einer andern assoziierten Flüssigkeit XLVIII. 382.
Astrakanit, Identität des Hallstädter Simonyits mit dems. XLIX. 507.
Äthylalkohol, Dampfdrucke im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. I. XLVII. 445.
— wässerig., Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in dems. XLVI. 399.
Äthylalkoholgemische, Wasser-, zur Kenntnis des elektrischen Leitver-

mögens von Natrium- und Kaliumchlorid in dens. XLIX. 513.
Äthylazetat, Katalyse dess. durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten XLIX. 189.
Äthylidenglutarsäure, α-, Messungen an ders. XLIX. 630.
Ätiologie und ätiologische Therapie des Tetanus XLVIII. 508.
Atome, deren Grösse XLVII. 377.
Atomgewicht des Ceriums, Revision dess. XLIX. 621.
— des Radiums XLIX. 121.
— Neubestimmung des Atomgewichts von Eisen XLVIII. 376.
— von Cäsium XLVII. 119.
Atomgewichte, Einheit ders. XLVII. 505.
— Existenz einer Beziehung zwischen den Spektren einiger Elemente und den Quadraten der Atomgewichte XLVIII. 250.
Atomgewichtskommission, Jahresbericht ders. XLVII. 119.
Atomvolumen, Bedeutung der Veränderungen dess. 4. Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken XLIX. 15.
Ätzfiguren, Entstehung und Eigenart XLVIII. 122.
Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper XLIX. 620.
— von Zink in sauren Lösungen XLVII. 503.
Aufnahme der Anilinfarben durch die lebende Zelle XLVII. 634.
Ausdehnung des gehärteten Stahls XLVIII. 507.
— des geschmolzenen Quarzes XLVII. 631.
— — Stahls bei höherer Temperatur XLVII. 500.
— kubische, von Eis, Salzhydraten, festem Kohlendioxyd usw., die Koeffizienten ders. XLVII. 372.
— von Porzellan und Glas in hoher Temperatur XLVII. 631.
Ausdruck, mathematischer, der Geschwindigkeit des einseitigen Wasserstroms durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer XLVIII. 596.
Autokatalyse in heterogenen Systemen XLIX. 41.
Avidity, Determination of A., by the Polarimetric Method XLVI. 30.
Axinit, Zusammensetzung dess. XLVIII. 124.
Azetaldehyd, Einwirkung von Brom auf dass. in wässeriger Lösung XLVIII. 63.
Azeton, elektrolytische Darstellung von Jodoform aus dems. XLVII. 240.
Azetylene, direkte Hydrogenisation ders. XLIX. 120.
Azofarbstoffe, dynamische Untersuchung über die Bildung ders. XLIX. 631.

Baryum, Darstellung dess. XLVII. 749.
Baryumamid und Baryumammonium XLIX. 241.
Baryumammonium und Baryumamid XLIX. 241.
Baryumazetat, dessen Hydrate und Löslichkeit XLVII. 249.
Baryumbromid und -jodid, Temperatur des Dichtemaximums und elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen XLVII. 502.
Baryumsulfat, als Reagens auf kolloidale Metallösungen XLIX. 632.
Basen, Fällung und Trennung mit Hilfe schwacher organischer Basen XLVIII. 253.
Begriff der unabhängigen Bestandteile XLVII. 228.
Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse XLIX. 756.
Bemerkung von Helm XLIX. 618.
— zu einer Abhandlung des Herrn G. A. Hulett XLVII. 625.
— zur Abhandlung der Herren Luther und Brislee XLIX. 227.
— — Notiz „Abwehr" von Herrn Wegscheider XLIX. 232.
— — — des Herrn Ponsot: Über die elektromotorische Kraft eines thermoelektrischen Elements XLIX. 249.
Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski: Einige Messungen an Gasketten XLIX. 250.
Benzoesäurederivate, kristallographische Charakteristik der stellungsisomeren nitrierten und halogenierten B. XLVIII. 124.
Benzol, Dampfdrucke im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, und Äthylalkohol I. XLVII. 445.
Bergkristall, dessen Umwandlung in den amorphen Zustand XLVI. 408.
Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses XLVII. 116.
Berichtigung v. Druckfehlern XLVII. 256.
— zur Arbeit von v. Zawidzki XLVIII. 384.
Bernsteinsäuren, alkylsubstituierte XLVII. 368. 369.
Beryllium, neues flüchtiges Salz dess. XLVII. 749.
Bestandteile, Begriff der unabhängigen XLVII. 228.
Beweglichkeiten der Ionen in der Salzflamme und Halleffekt XLIX. 247.
Beziehung, Existenz einer B. zwischen

den Spektren einiger Elemente und den Quadraten der Atomgewichte XLVIII. 250.
Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen XLVII. 231.
Beziehungen, zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Molekulargewichten der p- und m-Nitrosobenzaldehyde XLVIII. 381.
Bezugselektroden XLVII. 146.
Bichromat, Chromat u. Chromsäure XLVIII. 725.
Biegungen und Translationen XLIX. 117.
Bier, Oberflächeneinflüsse bei dems. und bei der Bierbereitung XLIX. 317.
Bilder, negative photographische, Entstehen ders. XLVII. 502.
Bildung des Karnallits aus seinen Komponenten XLIX. 505.
— des Rubins, künstliche durch Schmelzen XLIX. 242.
— flüssiger Tropfen und das Tatesche Gesetz I. XLIX. 238; II. XLIX. 240.
— und Umwandlung von fliessenden Mischkristallen XLVIII. 129.
— von festen Körpern bei niedern Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff XLIX. 224.
Bildungswärme der Verbindungen, die untern Werte für die totale B. XLVII. 745.
— des Chlorhydrats XLVII. 753.
Bilirubin, Absorption der ultravioletten Strahlen durch dass. XLVII. 377.
Biliverdin, Absorption der ultravioletten Strahlen durch dass. XLVII. 377.
Binäre Gemische, deren Destillation XLVII. 372.
Binary Systems, Crystalliazation XLVI. 87.
Biographisch-literarisches Handwörterbuch IV. Band. XLVIII. 754.
Bischofit, spezifisches Gewicht dess. XLIX. 505.
Bjerknes, C. A., XLVIII. 508.
Blei, Chemisches Gleichgewicht zwischen dems. und Zinn bei Gegenwart ihrer Salzlösungen XLVIII. 246.
— Existenz elektrolytischer Peroxyde des Bleies, Nickels und Wismuts XLVIII 626.
— Strahlen, welche vom radioaktiven Blei ausgesandt werden XLVIII. 635.
Bleikammerprozess, physikalische Chemie dess. XLVII. 513.
Blut, lebendes menschliches, dessen Viskosität XLVII. 637.
Bombenkalorimeter, Beschreibung dess. und der Methode zu seinem Gebrauch XLVIII. 253.
Borax, sein Verhalten zu Kohlensäure XLVIII. 569.
Borchlorid, Wirkung dess. auf gasförmiges Ammoniak XLIX. 246.
Borneol, Rotationsvermögen der Ester des Borneols, Isoborneols und der Kamphokarbonsäure XLVIII. 627.
Borsäure, ihre Löslichkeit in Salzsäure XLVIII. 743.
Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff XLVII. 631.
Brennbarkeit und Entzündungstemperatur der drei Modifikationen des Kohlenstoffs im Sauerstoff XLIX. 245.
Brom, Einwirkung dess. auf Azetaldehyd in wässeriger Lösung XLVIII. 63.
Bromradium, Verwandtschaft von Brom und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht XLVIII. 126.
Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff, Dissoziation ders. XLIX. 70.
Bunsenflammenspektrum des Radiums XLVII. 497.

Capillarity and Colloidal Solution, their Theory XLVI. 197.
Carosches Reagens, das Verhalten der Chromsäure gegen dass. XLIX. 626.
Cäsium, Atomgewicht dess. XLVII. 119.
— Doppelchloride von Cäsium und Quecksilber und ihre Löslichkeit XLVIII. 252.
— Jodide dess. XLVII. 125.
Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by means of colloidal Platinum, influenced by persulphates XLVI. 89.
Centralblatt, Physikalisch-chemisches XLVII. 638.
Cer, Reaktion zwischen den Karbonaten dess. und Glukose XLVII. 502.
Cerium, Revision des Atomgewichtes dess. XLIX. 621.
Cerperoxyd, Notiz darüber XLVIII. 506.
Charakteristik, kristallographische der stellungsisomeren nitrierten und halogenierten Benzoesäurederivate XLVIII. 124.
Chemie der Eiweisskörper. 2. Auflage XLVIII. 508.
— der Zuckerarten 3. Aufl. XLIX. 755.
— für Photographen XLVIII. 128.
— in der neuesten Zeit XLVII. 253.
— Lehrbuch der organischen Ch. 3. Aufl. XLVIII. 512.
— — — physikalischen Chemie. 1. Teil. XLVIII. 511.
— praktische Übungen zur Einführung in dies. XLVII. 383.
— theoretische XLVII. 253.

Chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen XLVIII. 507.
Chemische Wirkungen der Kathodenstrahlen XLIX. 507.
— Wirkungen, durch Radiumstrahlen hervorgerufen XLVII. 746.
Chemistry, Organic, a Text-Book of this XLVII. 128.
Chinaalkaloide, ihre thermochemische Untersuchung XLVIII. 625.
Chlorbromide des Thalliums: Tl_4H_6, Isomerie ders. XLVII. 746.
Chlorhydrat, Bildungswärme dess. XLVII. 753.
Chlorsilbergelatine, Photographie mit ders. XLVII. 638.
Chlor- und Fluorwasserstoff, Verhalten ders. gegen Sulfomonopersäure XLIX. 638.
Chlorwasser, Destillation dess. XLVII. 252.
Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, Dissoziation ders. XLIX. 70.
Chromat, Bichromat und Chromsäure XLVIII. 725.
Chromsäure, Chromat und Bichromat XLVIII. 725.
— das Verhalten ders. gegen das Carosche Reagens XLIX. 626.
— — — — — Hydroperoxyd XLIX. 626.
— Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosalzen durch dies. XLVII. 122.
Chromsulfat, das veränderliche hydrolytische Gleichgewicht von gelöstem Ch. XLVII. 29.
Collection de Mémoires de Physique. *R.* XLVIII. 756.
Colloidal Solutions and Capillarity, their Theory XLVI. 197.
Combinaison et décomposition des gaz, Influence de la charge électr. sur elles XLVI. 13.
Conduction of Electricity through gases XLIX. 127.
Conductivity, electrical, of aqueous solutions at high temperatures XLVI. 323.
— electrical, of Solutions in Sulphocyanates XLVI. 64.
Contribution à l'étude de la polarisation des électrodes XLIX. 510.
Cours d'électricité. II. Electrodynamique, Magnetisme, Induction, Mesures électromagnetiques. XLVIII. 128.
Crystallization in Binary Systems XLVI. 87.
Cyanin, Notiz über die selektive Absorption von Fuchsin und C. XLVIII. 256.
Cyankalium, seine lebenverlängernde Wirkung bei unbefruchteten Seeigeleiern XLVIII. 746.
Cyanwasserstoffsäure, Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Aktion in flüssiger XLVII. 239.

Dampfdichte, ihre Bestimmung unter vermindertem Druck XLVIII. 740.
— von Metalldämpfen, Bestimmung ders., angewendet auf die Fälle des Natriums und Quecksilbers XLVII. 120.
Dampfdichteapparat, ein neuer XLVII. 252.
Dampfdichtebestimmung, Methode zur D. durch Druckvermehrung XLVIII. 713.
Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen XLIX. 95.
— über den D., der festen Lösungen XLVI. 70.
— von wässerigen Ammoniaklösungen XLVIII. 118.
Dampfdrucke, allgemeines Gesetz für dies. XLIX. 253.
— gemischter Flüssigkeiten XLVII. 247.
— im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. I. XLVII. 445. II.: XLVIII. 257.
— von Diisopropyl und Diisobutyl XLVII. 369.
Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol, deren Druck und Zusammensetzung XLVI. 399.
Dampftension von flüssigen Gemischen XLVII. 129.
Dampfspannung des reinen Stickstoffs XLVII. 379.
Daniellelement, Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten eines solchen und der E. K. von der Konzentration der Zinksulfatlösung XLVII. 499.
Darstellung, künstliche von Mohawkit Domeykit, Argentodomeykit, Stibiodomeykit, Keweenawit und anderer Arsenide XLIX. 505.
Darstellungsmethode, neue des Siliziumhydrürs, Si_2H_6 XLIX. 247.
Décomposition et combinaison des gaz, Influence de la décharge électrique sur elles XLVI. 13.
Destillation binärer Gemische XLVII. 372.
— des Chlorwassers XLVII. 252.
— gleichzeitige zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten XLIX. 122.
Determination of Avidity by the polarimetric Method XLVI. 30.
Diagrammes et surfaces thermodynamiques XLIX. 638.
Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden XLVIII. 740.
Diamant, dess. Umwandlung in schwarzen

Kohlenstoff während der Oxydation XLIX. 245.
Diastasen, allg. Theorie der Wirkung einiger D. XLIX. 244.
Diastasewirkung, Einfluss der Kohlensäure auf dies. XLIX. 631.
Diäthylmonobenzol- und Mono-p-toluyltartrate, die Nitrierung ders. XLVII. 249.
Diazidodiaquodiammin- und Tetraquodiamminchromsalze XLIX. 630.
Dibenzalazeton und Triphenylmethan XLIX. 635.
Dichtemaximum der Lösungen des Baryumbromids und -jodids und des Kalziumchlorids, -bromids und -jodids, Temperatur dess. XLVII. 502.
Dielektrizitätskonstante, Beziehung ders. D. des Wassers zur Temperatur und Frequenz XLVIII. 256.
Diffusion des Wasserstoffs durch Platin XLIX. 626.
— Studien über dies. XLVII. 501.
Diisobutyl, dessen Dampfdrucke, spezifische Volumina und kritische Konstanten XLVII. 369.
Diisopropyl, dessen Dampfdrucke, spezifische Volumina und kritische Konstanten XLVII. 369.
s-Diisopropylbernsteinsäure XLVII. 368.
Dikalziumphosphat, Löslichkeit dess. XLVII. 498.
Dimorphie der Tellursäure $Te(OH)_6$ XLVIII. 123.
s-Dipropylbernsteinsäure XLVII. 368.
Dissociation, influence of non-electrolytes and electrolytes upon the degree of d. XLVI. 43.
Dissoziation der Verbindung von Jod und Schwefelharnstoff. XLVII. 375.
— elektrolytische, der Pikrinsäure XLVI. 827.
— Theorie der elektrolytischen XLVIII. 251.
— von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff XLIX. 70.
Dissoziationskonstante. Ihre Zuverlässigkeit als Merkmal zur Bestimmung der Identität und Reinheit organischer Verbindungen XLVIII. 372.
— der alkylsubstituierten Bernsteinsäure XLVII. 369.
Dissoziierende Wirkung verschiedener Gebiete des Spektrums XLIX. 119.
Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome XLVIII. 126.
Distillation, fractional D. XLVIII. 127.
Dithionatbildung, elektrolytische XLIX. 636.
Dolomitbildung XLIX. 504.
Doppelbrechung bei mechanisch deformierten Flüssigkeiten XLVII. 503.
Doppelhalogenide, zwei neue XLVIII. 123.
Doppelsalze, kongruente und inkongruente Schmelzen bei dens. XLVIII. 109.
— Löslichkeit und Zersetzlichkeit ders. in Wasser II. XLIX. 633.
Doppelsulfate und Thalliumsulfate XLVII. 376.
Drehungsvermögen der l-Milchsäure und des Kalium-l-laktats, Einfluss von Molybdän- und Wolframtrioxyd darauf XLVII. 251.
— optisches D. der Lösungen von Kampfer in Schwefelkohlenstoff, Monochlorschwefel, Phosphortrichlorid und Schwefeldioxyd XLVIII. 370.
— von Maldiamid XLVIII. 121.
Druck, Abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz von dems. XLVI. 818.
— Einfluss dess. auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden XLVIII. 87.
— innerer, in wässerigen Salzlösungen XLVII. 379.
Dynamische Untersuchung über die Bildung der Azofarbstoffe XLIX. 631.

Edison Nickel-Eisen-Zelle, Theorie ders. XLVII. 245.
Edisonsche Akkumulatorenbatterie XLVII. 246.
Eglestonit XLIX. 504.
Einführung in die physikalische Chemie XLVIII. 640.
Eis, Bestimmung der Schmelzwärme dess. XLIX. 251.
Eisen, Gleichgewicht im System Eisen-Kohlenstoff XLVII. 498.
— Gleichgewicht zwischen dems., Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf XLVII. 385.
— Neubestimmung seines Atomgewichts XLVIII. 376.
— seine Korrosion XLVIII. 378.
Eisenoxydul, Sauerstoffaktivierung durch dass. XLVII. 504.
Eiszeittheorie XLVIII. 507.
Eiweiss, seine Verbindungen mit Ionen und ihre Rolle bei den Lebensvorgängen XLVIII. 745.
Elektrische Metallabscheidung an rotierenden Kathoden XLIX. 383.
— Reduktion XLVII. 257.
Elektrisches Leitvermögen von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthyl-

alkoholgemischen, zur Kenntnis dess. XLIX. 513.
Elektrizitätsladung auf einem gasigen Jon XLIX. 503.
Elektrizitätsleitung einiger Metalle XLVII. 637.
Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer XLVII. 238.
Elektro-chemical Analysis XLVIII. 127.
Elektrochemie, Handbuch ders. XLVII. 254.
— und Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902 XLVII. 128.
Elektroden, doppelpolige XLIX. 243.
— doppelpolige mit löslicher Anode XLIX. 245.
— unangreifbare, zur Kenntnis des Verhaltens ders. bei der Elektrolyse von Salzsäure XLIX. 227.
Elektrodeneffekte, Studie einiger XLIX. 383.
Elektrokapillarkurve einiger organischer Verbindungen, Maxima ders. XLVII. 752.
Elektrolyse, Beziehung zwischen der Intensität des Voltaschen Stromes und den Erscheinungen ders. XLIX. 118.
— der Hämoglobinverbindungen XLVII. 371.
— des Silbernitrats XLIX. 118.
— — Wassers XLVII. 241.
— mit Wechselstrom XLVI. 213.
— von Salzgemischen XLIX. 124.
— — Salzsäure, zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei ders. XLIX. 227.
— wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung XLIX. 636.
Elektrolyte, amphotere, Theorie ders. XLIX. 82.
— Bestimmung der Gefrierpunktsdepressionskonstante bei dens. XLVIII. 383.
Elektrolytische Bestimmung des Wismuts XLIX. 637.
— Bestimmung von Metallen unter Verwendung einer rotierenden Kathode XLIX. 380.
— Darstellung von Jodoform aus Azeton XLVII. 240.
— Dithionatbildung XLIX. 636.
— Kupferraffination XLIX. 381.
— Leitung, Erscheinungen bei ders. XLIX. 381.
— Raffination des Kupfers XLVIII. 751.
— Reduktion von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung XLIX. 636.
Elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats XLVII. 244.
— Wirkungen der Elemente aus zwei Flüssigkeiten XLIX. 121.
— Widerstände, Bestimmung ders. mittels Gleichstrominstrumenten (Potentiometer) XLVII. 242.
— Zelle, Durchgang eines Gleichstroms durch dies. XLVII. 241.
— Zellen mit festem Elektrolyt XLIX. 384.
— — mit gasförmigem Lösungsmittel XLVII. 379.
Elektrolytischer Gleichrichter XLIX. 382.
— — Theorie dess. XLVII. 242. 244.
Elektrometallurgie der Alkalimetalle XLIX. 640.
Elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen XLVII. 242.
— — Einfluss des Druckes auf dies. XLVIII. 87.
— Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen XLIX. 513.
Elektromotorisches Verhalten XLVIII. 601.
Elektrotechnik, Einführung in dies. XLIX. 126.
Elemente der forensisch-chemischen Ausmittlung der Gifte XLVII. 511.
— die physikalischen Eigenschaften ders. vom Standpunkte der Zustandsgleichung XLIX. 620.
— isomere Umwandlungen ders. während der Zersetzungen und Verbindungen XLIX. 245.
Emanation des Phosphors XLIX. 247.
— des Radiums und ihre Diffusionskoeffizienten in der Luft XLVIII. 634.
— induzierte Radioaktivität und die E. des Radiums XLVIII. 627.
— pathogene Wirkung der Strahlung und E. des Radiums auf Gewebe und verschiedene Organismen XLVIII. 630.
Emanationen, radioaktive, Verflüssigung ders. XLIX. 503.
Emissionsspektrum, infrarotes des Quecksilberbogens XLVIII. 256.
Emulsionen, Beobachtungen darüber XLVII. 336.
Energie, chemische, der Ameisensäure XLVII. 629.
— des Muskels als Oberflächenenergie XLVIII. 747.
— freie, und Reaktionsgeschwindigkeit XLIX. 61.
Entwicklung der Materie enthüllt durch die Radioaktivität XLVIII. 638.

Entzündungstemperatur und Brennbarkeit der drei Modifikationen des Kohlenstoffs im Sauerstoff XLIX. 245.
Enzymwirkung I. XLIX. 456.
— Studien über dies. XLVIII. 119.
— Umkehrbarkeit von E.- und Fermentwirkung XLVIII. 249.
Erdalkalien, ihre Polyhalogenverbindungen XLVIII. 505.
Erdalkalihydrosulfite und Alkalihydrosulfite, wasserfreie, Synthese ders. XLIX. 240.
Erden, Salze seltener E. als Erzeuger der Oxydation XLVIII. 506.
Erfindung der elektrischen Verstärkungsflasche durch Ewald Jürgen von Kleist XLVIII. 508.
Erstarrung, freiwillige unterkühlter Flüssigkeiten XLVIII. 549.
Erwiderung an Herrn A. Byk XLVII. 740.
— auf die Bemerkungen des Herrn R. Wegscheider XLVII 223.
— zweite an Herrn R. Wegscheider XLIX. 233.
Esterifikation der phosphorigen Säure durch Glyzerin und Glykol XLVII 749.
Explosion in Gasen, Einfluss des Druckes auf die Fortpflanzung ders. XLIX. 626.

Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber XLVIII. 744.
— und Trennung mit Hilfe schwacher organischer Basen XLVIII. 253.
Farbe, Beziehungen zwischen ders. und der Zusammensetzung XLVIII. 256.
Farben von allotropem Silber XLVIII. 377.
— von Jodlösungen, Ursachen der verschiedenen XLVII. 125.
Farbenänderungen bei einigen Kobaltsalzen XLVII. 252.
— Vererbung künstlich erzeugter F. von Oszillatorien XLVIII. 746.
Fermente und ihre Wirkungen XLVII. 127.
Fermentwirkung, Umkehrbarkeit von Enzym- und F. XLVIII. 249.
Ferri- und Ferrocyanide, Jodometrie ders. XLIX. 638.
Ferrosalze, Geschwindigkeit ihrer Oxydation durch Chromsäure XLVII. 122.
Ferro- und Ferricyanide, Jodometrie ders. XLIX. 638.
Fettspaltung, fermentive XLIX. 632.
Flammenbewegung bei Gasexplosionen XLIX. 504.
Flammenspektra XLIX. 248.
Fluor, Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes F. XLVIII. 743.
Fluor- und Chlorwasserstoff, Verhalten ders. gegen Sulfomonopersäure XLIX. 638.
Fluoreszeïn, die Nitroderivate dess. XLVII. 370.
Fluoreszierende Verbindungen XLVII. 370.
Flüssigkeit, freiwillige Erstarrung unterkühlter F. XLVIII. 549.
Flüssigkeiten, Beiträge zur Bestimmung der relativen innern Reibung von F. XLVIII. 641.
— gemischte, Dampfdrucke und Siedepunkte ders. XLVII. 247.
— Zahlenstudien über deren Gleichung XLVII. 635. 636.
Flüssigkeitstropfen, Bildung derselben und das Tatesche Gesetz XLIX. 120.
Flusssäure. Systeme der Kieselsäure und F. XLVIII. 483.
Fractional Distillation XLVIII. 127.
Freezing-point of water, their molecular-lowering produced by concentrated Solutions of certain Electrolytes XLVI. 244.
Fuchsin, Notiz über die selektive Absorption von F. und Cyanin XLVIII. 256.
Funkenspektren, Einfluss der Selbstinduktion auf dies. XLVII. 502.

Galvanoplastik XLVIII. 510.
Gase, genauere Zustandsgleichung ders. XLVII. 471; XLIX. 129.
Gaselektroden, Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft ders. XLVIII. 87.
Gasexplosionen, Flammenbewegung bei dens. XLIX. 504.
Gasgemische, Verflüssigung von dens. XLIX. 101.
Gashydrate, Zusammensetzung ders. XLIX. 245.
Gasketten, einige Messungen daran; Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Czepinski XLIX. 250.
— Messungen daran XLIX. 249.
Gasthermometer, thermodynamische Korrektion dess. XLIX. 502.
Gaswaschapparat, chemischer XLVII. 376.
Gefäss zur Messung des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten XLVII. 238.
Gefrierpunkt des Nitrobenzols XLVIII. 593.
— des reinen Stickstoffs XLVII. 379.

Gefrierpunkt, Erniedrigung dess. von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd durch Schwefelsäure und Essigsäure XLVIII. 382.
— von wässerigem Wasserstoffdioxyd, Erniedrigung dess. durch Salze und Säuren XLVII. 120.
Gefrierpunktsdepression. Bestimmung der G. verdünnter Elektrolytlösungen. XLVIII. 383.
Gefrierpunktsdepressionskonstante. Bestimmung ders. bei Elektrolyten XLVIII. 383.
Gefrierpunktserniedrigung in elektrolytischen Lösungen XLVII. 373.
— Konstante ders. für Elektrolyte XLVII. 374.
Gefrierpunktskurven für einige binäre Gemische von organischen Substanzen XLVIII. 115.
Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen XLVII. 729.
Gefrier- und Siedeversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen XLVI. 853.
Gelatine, mechanische Einwirkung ders. auf Glas XLVII. 500.
Gemische, Dampftension von flüssigen XLVII. 129.
— konstant siedende XLVII. 248.
Geschwindigkeit der Ätherbildung, Einfluss des Wassers auf dies. XLIX. 336.
— der Oxydation von Ferrosalzen durch Chromsäure XLVII. 122.
— — Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung und der umgekehrten Reaktion XLVII. 121.
— — — — Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure XLVII. 122; XLVIII. 373.
— — Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl, Einfluss des Wassers auf dies. XLIX. 333.
— — — — Nitrogruppe in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl XLIX. 329.
— — — eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols XLIX. 341.
— mathematischer Ausdruck der G. der des einseitigen Wasserstroms durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer XLVIII. 596.
— Oxydationsgeschwindigkeit des Kaliumjodids durch Chromsäure XLVIII. 373.
Geschwindigkeiten der Bildung und Zersetzung von Methylal bei gewöhnlicher Temperatur XLVII. 630.
Geschwindigkeiten der Reaktionen zwischen Ferrosulfat, Jodkalium und Chromsäure XLVIII. 375.
— relative, der Ionen in Lösungen von Silbernitrat, in Pyridin und Azetonitril XLVII. 243.
Gesetz, allgemeines für Dampfdrucke XLIX. 244.
— der geraden Mittellinie XLVII. 231.
— — Wirkung des Invertins XLVII. 749.
— ein neues, in der Thermochemie XLVII. 236.
— Tatesches und die Bildung von Flüssigkeitstropfen XLIX. 120.
— über das Regnaultsche XLVI. 21.
— von Regnault. Bemerkungen zu der Untersuchung des Herrn J. v. Zawidzki XLVIII. 241.
Gewicht, spezifisches, des Sylvins, Bischofits, Karnallits und die Bildung des letztern aus seinen Komponenten. XLIX. 505.
— Gewichtsanalyse, praktischer Leitfaden ders. XLVII. 255.
Gibbssche Phasenregel, Beweis ders. XLVII. 375.
Giftwirkung einer reinen Kochsalzlösung XLVIII. 745.
Gips, Löslichkeit dess. XLVII. 123.
Gladstone-Tribesches Paar, Bemerkung über dass. XLIX 382.
Glas, Ausdehnung dess. in hoher Temperatur XLVII. 631.
Glaubersalz, Abhängigkeit des Schmelzpunktes dess. vom Druck XLVI. 818.
Gleichgewicht, Chemisches zwischen Blei und Zinn bei Gegenwart ihrer Salzlösungen XLVIII. 246.
— im System Eisen-Kohlenstoff XLVII. 498.
— Nachtrag zur Untersuchung des G. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ XLVIII. 735.
— zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf XLVII. 385.
— — Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Kohlendioxyd und Wasser XLVIII. 374.
Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ XLVII. 721.
— stark dissoziierter Säuren XLIX. 563.
— zwischen Kupfer, Silizium und Mangan XLVIII. 626.
Gleichrichter, elektrolytischer XLIX. 382.
Gleichstrom, Durchgang dess. durch eine elektrolytische Zelle XLVII. 241.
Gletscher, Schichtung und Bänderung ders. XLIX. 117.
Glukose, Multirotation ders. XLVIII. 120.

Glukose, Reaktion zwischen ders. und den Karbonaten des Cers XLVII. 502.
Glukoside, Einfluss der stereochemischen Konfiguration der G. auf die Wirkungsart hydrolysierender Diastasen XLVIII. 626.
Gold, kolloidales: Adsorptionserscheinungen und Allotropie XLVIII. 377.
— — Silber, Silberoxyd und Quecksilberoxyd XLIX. 633.
— und Silber, kolloidales XLIX. 633.
— Verbindungen dess. mit Chlor XLVII. 748.
Grösse von Atomen XLVII. 377.
Grundriss der Chemie. Ausg. B. 13. Aufl. XLVIII. 509.
Grundzüge, kurze, der Ernährungstherapie XLIX. 509.
Gruppierung von Kristallen verschiedener Art XLIX. 243.

Halleffekt und die Beweglichkeiten der Ionen in der Salzflamme XLIX. 247.
Halogensilber, Verhalten dess. zu organischen Aminbasen XLIX. 634.
Hämoglobin, dessen chemische und physikalische Eigenschaften XLVII. 371.
Hämoglobinverbindungen, Elektrolyse ders. XLVII. 371.
Handbuch der Elektrochemie XLVII. 254.
— der Physik. 2. Aufl. Optik I. XLIX. 752.
Harnstoffchlorhydrat, Hydrolyse dess. XLVII. 370.
Helium, die Entstehung dess. aus Radium XLVII. 490.
— Versuche über die Bildung von ihm aus Radium XLVIII. 682.
Heterogene Systeme, Reaktionsgeschwindigkeit in dens. XLVII. 56.
— — Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in dens. XLVII. 52.
Hydratation des Zinkoxyds XLIX. 119.
Hydrate des Baryumazetats XVLII. 249.
— in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten XLIX. 385.
— der Überchlorsäure XLVIII. 739.
Hydrogenisation, direkte, der Azetylene XLIX. 120.
— direkte, der Stickoxyde nach dem Kontaktverfahren XLIX. 124.
Hydrolyse der Triazetylglukose durch Enzyme XLVII. 123.
— des Harnstoffchlorhydrats XLVII. 370.
— — Quecksilberchlorids XLVII. 107.
Hydrolytisches Gleichgewicht, das veränderliche von gelöstem Chromsulfat XLVII. 29.
Hydroperoxyd, das Verhalten der Chromsäure gegen dass. XLIX. 626.
Hydroperoxyde, höhere, Existenz ders. XLIX. 626.
Hydrosol, flüssiges des Selens XLVIII. 739.
Hydrotetroxyd und Ozonsäure XLIX. 627.
Hydroxyde, kolloidale XLIX. 633.
Hypobromite und Hypochlorite, Beständigkeit ders. XLIX. 631.
Hypochlorite und elektrische Bleiche XLVIII. 754.
— und Hypobromite, Beständigkeit ders. XLIX. 631.
Hypothese und Wissenschaft XLIX. 254.
— zur Thermodynamik XLVIII. 639.

Identifizierung basischer Salze XLVIII. 372.
Inclusion and occlusion of solvent by crystals XLVI. 189.
Indikator, azidimetrischer XLIX. 124.
Indikatoren, ihre Theorien XLVIII. 380.
Indium, Kristallform dess. und seine Stellung im periodischen System XLVIII. 124.
Indizes der Kristallflächen, Transporteur zur Bestimmung ders. XLIX. 118.
Influence de la decharge électrique par les pointes, sur la combinaison et la décomposition des gaz XLVI. 1.
— on the, of non-electrolytes and electrolytes upon the degree of dissociation XLVI. 43.
Innere Reibung von Nichtelektrolyten XLVII. 380.
Innerer Druck in wässerigen Salzlösungen XLVII. 379.
Intensitätsgesetz, nochmals das. XLVIII. 237.
Introduktion to physical chemistry XLIX. 127.
— to the study of physical chemistry XLVIII. 637.
Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle XLVII. 733.
Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung, Bestimmung ders. für Wasserstoff XLIX. 625.
Invertin, Gesetz der Wirkung dess. XLVII. 749.
Ionen, deren relative Geschwindigkeiten in Lösungen von Silbernitrat, in Pyridin und Azetonitril XLVII. 243.
— ihr Einfluss auf myogene und neurogene rhythmische Kontraktionen, auf embryonales Protoplasma und auf Muskelgewebe XLVIII. 746.
— ihre toxischen und antitoxischen Wirkungen als Funktion ihrer Wertigkeit und möglicherweise ihrer elektrischen Ladung XLVIII. 746.

Ionen, Verbindung der Lösungsmittel mit dens. XLVIII. 365.
— Verbindungen des Eiweisses mit dens. und ihre Rolle bei den Lebensvorgängen XLVIII. 745.
Ionengeschwindigkeiten in Lösungen in flüssigem Ammoniak XLIX. 383.
Ionisation einer Salzflamme XLIX. 244.
Ionisationszustand von Lösungsgemischen gewisser Salze, dessen Verhältnis zur Viskosität ders. XLVII. 376.
Ionisierungs- und Lösungsmittel, anorganische XLVI. 103; XLVII. 505.
Isoborneol, Rotationsvermögen der Ester des Borneols, Isoborneols und der Kamphokarbonsäure XLVIII. 627.
Isomerie der Chlorbromide des Thalliums Tl_4H_6 XLVII. 746.
— dynamische, des Thioharnstoffs und des Rhodanammoniums XLVII. 246.
— Studien über dynamische XLVIII. 120.
Isomerisation des Pinakons XLVII. 747.
Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden XLVII. 506.
Isonitramine und Nitramine, Affinitätskonstanten einiger XLIX. 630.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1903 XLVIII. 128.
Jahresbericht der Atomgewichtskommission XLVII. 119.
Jod, Dissoziation seiner Verbindung mit Schwefelharnstoff XLVII. 375.
— Einige seiner optischen Eigenschaften. III. XLVIII. 374.
— reines XLIX. 636.
Jodide des Cäsiums XLVII. 125.
Jodion, Oxydation dess. zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen XLIX. 208.
Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds XLVII. 185; XLVIII. 368.
Jodkalium, Geschwindigkeit der Reaktion zwischen diesem, Kaliumchlorat und Salzsäure XLVII. 122.
— Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion zwischen Kaliumferricyanid und dems. XLVIII. 113.
Jodlösungen, Ursache ihrer verschiedenen Farben XLVII. 125.
Jodoform, elektrolytische Darstellung dess. aus Azeton XLVII. 240.
Jodometrie des Rhodanwasserstoffs XLIX. 637.
— von Ferro- und Ferricyaniden XLIX. 638.
Jodpentafluorid, Untersuchungen über dass. XLIX. 239.
Jodwasserstoff, das Kompensationsverfahren zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit dess. XLVII. 122.
— Kompensationsmethode zur Bestimmung seiner Oxydationsgeschwindigkeit XLVIII. 372.

Kadmium, metallisches, Potentialunterschiede zwischen diesem und Lösungen von Jodkadmium in verschiedenen Lösungsmitteln XLIX. 382.
Kadmiumsulfathydrat $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, angeblicher Umwandlungspunkt dess. XLVII. 379.
Kalium und Natrium, Einzelpotentiale ders. XLIX. 384.
Kaliumbichromat, Mechanismus der Reduktion dess. durch schweflige Säure XLVIII. 113.
Kaliumchlorat, elektrolytische Reduktion dess. XLVII. 244.
— Geschwindigkeit der Reaktion zwischen diesem, Jodkalium und Salzsäure XLVII. 122.
Kaliumferricyanid, Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion zwischen dems. und Jodkalium in neutraler wässeriger Lösung XLVIII. 113.
Kaliumjodid, seine Oxydationsgeschwindigkeit durch Chromsäure XLVIII. 373.
Kalium-Ruthenium-Nitrosochlorid, seine Konstitution in wässeriger Lösung XLVIII. 379.
Kalium- und Natriumchlorid, zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens ders. in Wasser-Äthylalkoholgemischen XLIX. 513.
Kalk und Quarzkörner, Schmelze ders. XLIX. 505.
Kalkspatkristalle, Umformung ders. und von Marmor unter allseitigem Druck XLIX. 117.
Kalorimeter, Berthelotsches, dessen Wasserwert in elektrischen Einheiten XLVII. 377.
Kalorimetrie, ununterbrochene elektrische XLIX. 504.
Kalorimetrische Methode der kontinuierlichen Strömung, Versuche mittels ders. XLVIII. 374.
Kalzit, Abreissungsfiguren auf dems. XLIX. 506.
Kalziumammonium, Zerlegung dess. durch Chlorammonium XLVII. 746.
Kalziumchlorid, -bromid und -jodid, Temperatur des Dichtemaximums und elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen XLVII. 502.
Kalziumsilikat und Natriumsilikat, ihre

Mischungen und Schmelzpunkte XLIX. 620.
Kalziumsulfat, Löslichkeit dess. in wässerigen Schwefelsäurelösungen XLVIII. 384.
Kamera, neue zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer und makroskopischer Objekte XLVIII. 122.
Kampfersäure, Konstitution ders. XLVII. 368.
Kamphokarbonsäure, Rotationsvermögen der Ester des Borneols, Isoborneols u. d. K. XLVIII. 627.
Kapillarelektrische Eigenschaften der organischen Basen und ihrer Salze XLVII. 503.
— Erscheinungen, Theorie ders. XLVIII. 513. 542.
Kapillarelektrometer XLVII. 500.
Kapillarität der Lösungen XLIX. 630.
— zur Theorie ders. XLVIII. 1.
Kapillaritätskonstanten, Bestimmung ders. mit Adhäsionsplatten XLVII. 631.
Kapillarschicht, Dicke ders. zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen XLIX. 609.
Kapillarwellenmethode, nach ders. ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten XLIX. 624.
Karboxyhämoglobin, dessen Verhalten im magnetischen Felde XLVII. 371.
Karnallit, dess. spezifisches Gewicht und die Bildung dess. aus seinen Komponenten XLIX. 505.
Katalase XLVIII. 748.
Katalysatoren, Wirkungen ders. auf die Funktionen des Organismus XLIX. 247.
Katalyse der Salze der Übersäuren XLVIII. 739.
— des Äthylacetats durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten XLIX. 189.
Katalytische heterogene Reaktionen II. Autokatalyse in heterogenen Systemen XLIX. 41.
— Oxydationen organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure I. Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphthalinoxydation XLVI. 502.
— Razemisation des Amygdalins XLVII. 370.
— Reaktionen, heterogene I. Die Knallgaskatalyse durch Platin XLVI. 725.
— Reaktionen, zur Theorie ders. XLVII. 353.
— Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids. XLIX. 632.
Katalytische Wirkung. Oxydation des Ammoniaks und des Amins durch dies. XLVIII. 506.
— — von Metallchloriden XLVIII. 424.
Kathodendunkelraum, Hittorfscher, Entwicklungsgesetz dess. XLIX. 626.
Kathodenmaterial, Bedeutung dess. für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols XLVII. 418.
Kathodenstrahlen XLVIII. 757.
— chemische Wirkungen ders. XLIX. 507.
Kelvinsche Erscheinung, Bestimmung der Inversionstemperatur ders. für Wasserstoff XLIX. 625.
Kieselsäure. Systeme der K. und Flusssäure XLVIII. 483.
Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphthalinoxydation XLVI. 502.
— der Zuckerinversion XLVIII. 353.
Kinetische Theorie der Diffusion, Folgerung aus ders. XLIX. 239.
Kjeldahlanalyse und Naphthalinoxydation, Kinetik ders. XLVI. 502.
Knallgaskatalyse durch Platin XLVI. 725.
Koagulation, mechanische, Beobachtungen darüber XLVII. 336.
Kobalt, Verbindungen des Siliziums mit dems. und ein neues Kobaltsilizid XLIX. 238.
Kobaltlösung, anodisches Verhalten von K.- und Nickellösungen XLVIII. 744.
Kobaltsalze, die bei einigen auftretenden Farbenänderungen XLVII. 252.
Kobalt- und Nickelsalze, organische, Konstitution ders. XLVII. 124.
Kochsalzlösung, Giftwirkung einer reinen K. XLVIII. 745.
Kohäsionsbinnendrucke, Wirkung von dens. und von chemischen Binnendr. XLIX. 15.
Kohle, Reduktionswirkung ders. auf Metallverbindungen XLVII. 629.
Kohlendioxyd, dessen Zustand in wässeriger Lösung XLVII. 250.
Kohlenoxyd, Vereinigung dess. mit Chlor unter dem Einfluss des Lichts XLVII. 250.
Kohlensäure als Regulator im energetischen Haushalt der Organismen XLIX. 119.
— Einfluss ders. auf die Diastasewirkung XLIX. 631.
Kohlensäureschnee, zur thermometrischen und kryogenen Verwendung dess. XLVII. 380.
Kohlenstoff, basische Eigenschaften dess. XLIX. 635.
— Entzündungstemperatur und Brenn-

barkeit der 3 Modifikationen dess. im Sauerstoff XLIX. 245.
Kohlenstoff, Gleichgewicht im System Eisen-Kohlenstoff XLVII. 498.
Kohlenstoffoxyde und Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Azetylenreihe, Reduktion ders. zu solchen der Methanreihe XLVII. 501.
Kohlenstoffverbindungen, Beitrag zur Stereochemie ders. XLVIII. 40.
Kohlenwasserstoffe, höhere, ihre kritischen Konstanten und Molekulargrössen XLVII. 752.
Kokosnussfett, neue Methode zu seiner Bestimmung in der Butter XLVIII. 248.
Kolloidale Hydroxyde XLIX. 633.
— Lösung, unlösliche anorganische Körper in ders. XLIX. 633.
— Metalllösungen, Baryumsulfat als Reagens auf dies. XLIX. 632.
— Sulfide, Studien darüber XLVIII. 739.
Kolloidales Gold: Adsorptionserscheinungen und Allotropie XLVIII. 377.
— Platin, Wirkung dess. auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze XLIX. 627.
— Quecksilber, Herstellung dess. XLIX. 633.
— Silber und Gold XLIX. 633.
— Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Silber und Gold XLIX. 633.
— Tellur XLVIII. 739.
Kolloide. Ausflockung von Suspensionen bezw. K. und die Bakterienagglutination XLVIII. 385.
— Beiträge zur Kenntnis anorganischer K. XLVIII. 739.
— Bemerkungen über dies. XLVII. 628.
Kompensationsmethode zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs XLVIII. 372.
Kompensationsverfahren zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs XLVII. 122.
Komplexe Radikale des Kupfers mit Ammonium XLIX. 124.
Konfiguration, Einfluss der stereochemischen K. der Glukoside auf die Wirkungsart hydrolysierender Diastasen XLVIII. 626.
Konstante, kritische, von n-Oktan XLVII. 369.
— thermochemische XLVII. 236.
Konstanten des Schwefelkohlenstoffs XLVIII. 740.
— kritische, und die Polymerisierung einiger organischer Verbindungen XLVII. 498.
Konstanten, kritische, und Molekulargrössen der höhern Kohlenwasserstoffe XLVII. 752.
— — von Düsopropyl und Diisobutyl XLVII. 369.
Konstitution der Alkalisalze der Nitrophenole XLVIII. 252.
— der Kupfer- und Zinnlegierung. XLVII. 372.
— des Arsensesquioxyds XLVIII. 741.
— — Kalium-Ruthenium-Nitrosochlorids in wässeriger Lösung XLVIII. 379.
— gasförmige, der H- und K-Linien des Sonnenspektrums neben einer Diskussion der umgekehrten Gaslinien XLVIII. 370.
— organischer Nickel- und Kobaltsalze XLVII. 124.
— Überführungsversuche zur Entscheidung der K. von Salzen XLVIII. 745.
Kontaktpotentiale XLIX. 125.
Konzentrationsangabe von Lösungen XLVII. 495.
Konzentrationszelle, neuartige XLIX. 379.
Konzentrationszellen, thermoelektrische Theorie ders. XLIX. 379.
Korngrösse und Löslichkeit XLVII. 357.
Korrosion des Eisens XLVIII. 378.
Kraft, Chemisches Potential und elektromotorische K. XLVIII. 376.
— elektromotorische, eines thermoelektrischen Elements XLIX. 249.
— Volumenänderungen in den Clarkschen und in den Kadmiumzellen und ihre Beziehung zur Veränderung der elektromotorischen K. unter dem Einfluss von Druck XLVIII. 369.
Kristalle, Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung ders. auf Grund von Koordinatenwinkeln und Millerschen Indizes XLVIII. 121.
— Spaltbarkeit ders. XLIX. 117.
— verschiedener Art, Gruppierung ders. XLIX. 243.
Kristallform und chemische Zusammensetzung XLIX. 118.
Kristallrefraktometer, neues XLIX. 507.
Kristallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe XLVII. 377.
Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen XLVIII. 467.
Kristallographische Untersuchung XLIX. 506.
Kristalluntersuchung im konvergenten polarisierten Licht XLIX. 505.
Kritische Erscheinungen und die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes XLIX. 609.

Kritische Temperaturen der Lösungen XLVI. 427.
Kryogene Verwendung des Kohlensäureschnees XLVII. 380.
Kryolyte XLIX. 248.
Künstliche Erzeugung normaler Larven aus den unbefruchteten Eiern des Seeigels XLVIII. 746.
— Parthenogenese bei Ringelwürmern und die Natur des Befruchtungsvorgangs XLVIII. 746.
Kupfer, Kenntnis des anodischen Verhaltens von K. und Aluminium XLVIII. 177.
— Legierungen dess. mit Aluminium XLVII. 745.
Kupferammoniaksulfate, wasserfreie XLIX. 239.
Kupfergewinnungsmethoden, elektrolytische, Theorie ders XLIX. 250.
Kupferlegierung, Konstitution ders. XLVII. 372.
Kupferoxydelektrode, reversible XLIX. 382.
Kupferoxydul, ammoniakalisches, Oxydation dess. XLIX. 632.
Kupferraffination, elektrolytische XLIX. 381.
Kupferuranit, Wassergehalt dess. XLIX. 505.
Kurve, adiabatische XLVII. 746.
Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 5. Aufl. XLVIII. 753.

Laktose, Rotationserscheinungen ders. XLVI. 620.
Ladung, Bestimmung ders. auf den mittels Röntgenstrahlen gebildeten Ionen XLIX. 503.
Leben im Weltall XLVII. 255.
Lebenverlängernde Wirkung des Cyankaliums bei unbefruchteten Seeigeleiern XLVIII. 746.
Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique XLVIII. 128.
Legierungen des Kupfers mit Aluminium XLVII. 745.
— des Kupfers mit Magnesium XLIX. 242.
— des Natriums mit Kalium, Schmelztemperaturen ders. XLVII. 509.
— des Zinns mit Aluminium XLVII. 750.
Lehrbuch der Elektrochemie. 3. Aufl. XLVIII. 748.
— der organischen Chemie. 3. Aufl. XLVIII. 512.
— — Physik. I. Bd. XLVIII. 750; II. Bd. XLVIII. 751.
— — physikalischen Chemie. 1. Teil. XLVIII. 511.
Leitfähigkeit, Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der L. XLVIII. 359.
— elektrische, der Lösungen des Baryumbromids und -jodids und des Kaliumchlorids, -bromids und -jodids XLVII. 502.
— — der Metallsulfide XLVII. 503.
— — und Lösungsvermögen von flüssigem Nickelkohlenoxyd XLVI. 37.
— — Untersuchung der Milchsäuregärung mit Hilfe ders. XLVII. 501.
— — von Lösungen bei der Gefriertemperatur des Wassers XLVII. 373.
— — von Lösungen in Amylamin XLVIII. 371.
— Einfluss gelöster Gase auf die L. für Gleichstrom XLVIII. 375.
— gewisser Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Mischungen aus diesen Lösungsmitteln XLVII. 239.
— und rückständige Ionisation des festen Paraffins unter dem Einflusse der Radiumstrahlung XLVIII. 634.
— in wässerigem Alkohol, Charakteristik von Pseudosäuren durch dies. XLIX. 629.
— von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure, die Änderung ders. mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt XLVII. 378.
— Versuche über die elektrolytische L. der atmosphärischen Luft XLVIII. 369.
Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen XLIX. 345.
Leitung, Einfluss des Lösungsmittels auf elektrolytische XLVII. 243.
— elektrolytische, Erscheinungen bei ders. XLIX. 381.
— — in Gasen und Dämpfen XLVII. 378.
Leitvermögen, elektrisches der Lösungen in Brom XLVIII. 220.
Leuchttechnik, Ziele ders. XLVII. 383.
Lexikon der Erfindungen und Entdeckungen auf den Gebieten der Naturwissenschaften und Technik XLVIII. 749.
Licht, neue Art XLVIII. 633.
Lichtberechnungsindikatoren, Skala ders. XLIX. 505.
Lippmannsches Phänomen, doppelte Umkehr dess. XLVIII. 542.
Literaturquellen über niedrige Temperaturen, Zusammenstellung ders. XLVII. 238.

Lithiumammonium, Zerlegung dess. durch Chlorammonium XLVII. 746.
Lithiumnitrat, Löslichkeiten und Umwandlungspunkte dess. und seine Hydrate XLVII. 251.
Lithiumspektrum XLVII. 382.
Löslichkeit, Bestimmung der L. von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit XLVIII. 359.
— des β-l-Asparagins und der β-l-Asparaginsäure XLVII. 611.
— — Baryumazetats XLVII. 249.
— — benzoesauren Silbers XLIX. 633.
— — Chlorids, Bromids und Jodids von Blei in Wasser bei Temperaturen oberhalb 0° XLVIII. 379.
— — Dikalziumphosphats XLVII. 498.
— — des Gipses XLVII. 123.
—, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Aktion in flüssiger Cyanwasserstoffsäure XLVII. 239.
— gegenseitige von Nikotin in Wasser XLVII. 113.
— und Korngrösse XLVII. 357.
— — Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser II. XLIX. 633.
— von Borsäure in Salzsäure XLVIII. 743.
— — Kalziumsulfat in wässerigen Schwefelsäurelösungen XLVIII. 384.
— — Magnesiumkarbonat in wässerigen Lösungen von gewissen Elektrolyten XLVIII. 384.
Löslichkeiten und Umwandlungspunkte des Lithiumnitrats und seine Hydrate XLVII. 251.
Löslichkeitsbeeinflussung XLIX. 257.
— von Wasserstoff auf Stickoxydul in wässerigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe XLVIII. 97.
Löslichkeitserniedrigung XLIX. 303.
Löslichkeitskurve von Natriumtetraborat XLVIII. 253.
Löslichkeitsstudien an schwerlöslichen Stoffen XLVI. 521.
Löslichkeitsverhältnisse des Silbersulfats und des Merkurosulfats XLVII. 505.
— einiger schwerlöslicher Silbersalze XLVI. 1.
Lösungen XLIX. 255.
— deren kritische Temperaturen XLVI. 427.
— — spezifische Wärme XLIX. 252.
— feste, deren Dampfdruck XLVI. 70.
— Gefrierpunktserniedrigung in elektrolytischen XLVII. 373.
— innere Reibung ders. XLVI. 867.
— in wässerigem Äthylalkohol, Druck und Zusammensetzung der Dämpfe ders. XLVI. 399.
Lösungen, Konzentrationsangabe von solchen XLVII. 495.
Lösungsmittel, Einfluss dess. auf elektrolytische Leitung XLVII. 243.
— Verbindung ders. mit den Ionen XLVIII. 365.
Lösungsprozess, Mechanik dess. XLIX. 506.
Lösungs- und Ionisierungsmittel, organische I. XLVI. 103.
— — — anorganische XLVII. 505.
Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd XLVI. 37.
Luft, flüssige, Bestimmung ihrer Oberflächenspannung XLVII. 630.
— Verdampfungswärme ders. XLIX. 252.
— Wasser, Licht und Wärme. 2. Aufl. XLVIII. 510.
Lumineszenz der Gase, Einfluss radioaktiver Substanzen auf dies. XLVII. 750.

Magmen, Differentiation ders. XLIX. 504.
Magnesium, Einwirkung von metallischem M. auf wässerige Lösungen XLVIII. 255.
Magnesiumkarbonat, Löslichkeit dess. in wässerigen Lösungen von gewissen Elektrolyten XLVIII. 384.
Magnetismus einiger Salzlösungen der Eisengruppe, Temperaturkoeffizient dess. XLVII. 633.
— Verschwinden und Wiedererscheinen dess. beim Erhitzen und Abkühlen von Magneteisenerz XLIX. 384.
Maldiamid, Drehungsvermögen dess. XLVIII. 121.
Malerbriefe XLIX. 126.
Malerfarben, Mal- und Bindemittel und ihre Verwendung in der Maltechnik XLVII. 757.
Malonsäuren, halogensubstituierte, Einwirkung des Ammoniaks auf dies. und ihren Homologen XLIX. 630.
Maltechnik XLVII. 757.
Mangansilizid Si_2Mn XLVIII. 626.
Mangansilizide XLVIII. 506.
Marmor, Umformung dess. und von Kalkspatkristallen unter allseitigem Druck XLIX. 117.
Mathematik, Schloemilchs Handbuch ders. XLVII. 254.
Maxwellsches Gesetz $n^2 = K$ bei einigen Stickstoffverbindungen XLVII. 502.
Mechanik des Lösungsprozesses XLIX. 506.
Mechanische Einwirkung der Gelatine auf Glas XLVII. 500.

Mechanismus der Reduktion von Kaliumbichromat durch schweflige Säure XLVIII. 113.
— der Verbrennung XLVIII. 117.
— Geschwindigkeit und der M., der Reaktion zwischen Kaliumferricyanid und Jodkalium in neutraler wässeriger Lösung XLVIII. 113.
Membranen, osmotische, durch elektrolytischen Prozess hergestellt XLVII. 120.
— tierische, die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche ders. bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen XLIX. 542.
Merkurisulfid, Wirkung von Sauerstoff auf dass. XLVII. 631.
Merkurosulfat, Löslichkeitsverhältnisse dess. XLVII. 505.
Mesoporphyrin, Vergleich dess. mit dem Phylloporphyrin XLVII. 377.
Messungen an Gasketten XLIX. 249.
Metallchloride, ihre katalytische Wirkung XLVIII. 424.
Metalldämpfe, Bestimmung ihrer Dampfdichte, angewendet auf die Fälle des Natriums und Quecksilbers XLVII. 120.
Metalldestillation und destillierte Metalle XLVIII. 504.
Metalle XLVIII. 758.
— elektromotorische Kraft ders. in Cyanidlösungen XLVII. 242.
— ihre Passivität XLVIII. 577.
— Reflexionsvermögen ders. XVII. 381.
— Thermoelektrizität einiger XLVII. 637.
— Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, Wärmekapazität und Thermokraft einiger XLVII. 637.
Metallhydroxyde, Dialysatorversuche mit solchen XLVIII. 740.
Metallniederschläge. Adhäsion elektrolytischer M. XLVIII. 376.
Metallnitrate, Absorptionsspektren ders. XLVII. 250.
Metallnitride, allgemeine Methode zur Darstellung ders. XLIX. 241.
Metalloxyde, Bildung ders. II. Anodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung XLIX. 621.
— Studien über ihre Bildung XLVIII. 744.
Metallsulfide, elektrische Leitfähigkeit ders. XLVII. 503.
Metallurgie und Elektrochemie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902 XLVII. 128.
Metaphosphorsäure, thermische Untersuchung ders. XLIX. 248.
Metastabiler Zustand, sein Wesen XLVIII. 743.
Methämoglobin, dessen Verhalten im magnetischen Felde XLVII. 371.
Methan, langsame Oxydation dess. bei niedriger Temperatur XLVIII. 116.
Methode, allgemeine, zur Darstellung der Metallnitride XLIX. 241.
— direkte, zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme XLVIII. 115.
— neue, zur Bestimmung des Kokosnussfettes in der Butter XLVIII. 248.
— — Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen XLIX. 1.
— von Cailletet und Mathias, Anwendung ders. zur Bestimmung des kritischen Volumens XLIX. 199.
— zum Arbeiten mit verflüssigten Gasen in zugeschmolzenen Röhren XLVII. 747.
— zur absoluten Bestimmung sehr niedriger Temperaturen XLVII. 750.
— zur Auswertung der Temperaturen in absoluter Skala XLIX. 249.
Method for the Identification of pure organic compounds XLIX. 255.
Methylal, Geschwindigkeiten seiner Bildung und Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur XLVII. 630.
Milchsäuregärung, Untersuchung ders. mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit XLVII. 501.
Mineralbildung in Silikatschmelzlösungen XLVII. 756.
Mischkristalle, Bildung und Umwandlung von fliessenden M. XLVIII. 129.
— von Schwefel und Selen XLVIII. 742.
Mitteilung, vorläufige über die selektive Absorption von organischen Verbindungen XLIX. 253.
Molecular-lowering of the Freezing-point of Water produced by concentrated Solutions of certain Electrolytes XLVI. 244.
Molekulargewicht. Bestimmung dess. XLVIII. 369.
— Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und den M. der p- und m-Nitrosobenzaldehyde XLVIII. 381.
Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinholdschen Vakuumgefäss XLVIII. 740.
Molekulargewichtsbestimmungen, Gefrier- und Siedeversuche zu dens. XLVI. 853.

Molekulargewichtsbestimmungen, Über die Frage genauer M. aus der Dampfdichte XLVIII. 697.
Molekulargrössen und kritische Konstanten der höhern Kohlenwasserstoffe XLVII. 752.
Molekularvolumen gelöster Salze, Änderung dess. mit der Temperatur XLIX. 508.
Montroydit XLIX. 504.
Multirotation von Glukose XLVIII. 120.
Muskelkontraktion, seine Theorie XLVIII. 746.
Muskelstrom, Beziehung der negativen Schwankung dess. zur Arbeitsleistung des Muskels XLVIII. 747.

Nachfarben, durch Strahlen erzeugt XLIX. 508.
Nachtrag zur Untersuchung des Gleichgewichtes $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. XLVIII. 735.
Naphthalin, Schmelzgemische der Nitrophenole mit dems. XLIX. 688.
Naphthalinoxydation und Kjeldahlanalyse, Kinetik ders. XLVI. 502.
Natrium, Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen dafür XLVII. 120.
— und Kalium, Einzelpotentiale ders. XLIX. 384.
— Verteilung dess. zwischen Wasser und Methyl-, bzw. Äthylalkohol XLIX. 336.
Natriumamalgam, Studien über dass. XLVII. 629.
Natrium- und Kaliumchlorid, zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens ders. in Wasser-Äthylalkoholgemischen XLIX. 513.
Natriumlegierungen, Entstehung und Bedeutung ders. bei der kathodischen Polarisation XLIX. 622.
Natriumsilikat und Kalziumsilikat, Schmelzpunkte und Mischungen ders. XLIX. 620.
Natriumtetraborat, Löslichkeitskurve dess. XLVIII. 253.
Natriumthiosulfat, elektrolytische Oxydation dess. und ihr Mechanismus XLVII. 641.
Natronlauge, experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungsprodukte wässeriger N. XLVIII. 742.
Nernstsche Glühkörper, Analogie zwischen deren elektrischem Verhalten und demjenigen leitender Gase XLVII. 382.
Neutralsalze XLVII. 505.
Nichtelektrolyte, deren innere Reibung XLVII. 380.
Nickel, Existenz elektrolytischer Peroxyde des Bleies, Nickels und Wismuts XLVIII. 626.
Nickelkohlenoxyd, flüssiges, dessen Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit XLVI. 37.
Nickellösung, anodisches Verhalten von Kobalt- und N. XLVIII. 744.
Nickelnitrat, thermoelektrisches Verhalten dess. XLIX. 380.
Nickelstahl, neue Untersuchungen über seine Ausdehnung .XLVIII. 624.
— seine Mikrographie XLVIII. 624.
— seine vorübergehenden und dauernden Änderungen XLVIII. 624.
Nickel- und Kobaltsalze, organische, Konstitution ders. XLVII. 124.
Nikotin, gegenseitige Löslichkeit dess. in Wasser XLVII. 113.
Nitramine und Isonitramine, Affinitätskonstanten einiger XLIX. 630.
Nitrierung von Diäthylmonobenzol- und Mono-p-toluyltartraten XLVII. 249.
Nitrobenzol, sein Gefrierpunkt XLVIII. 593.
Nitrokörper, ihre Reduktion durch Zinnhalogenüre XLVIII. 435.
Nitrophenole, Konstitution der Alkalisalze ders. XLVIII. 252.
— Salzgemische ders. mit Naphthalin XLIX. 688.
Nitroweinsäure und einige ihrer Ester XLVII. 248.
Normalelemente und Quecksilbersulfat XLIX. 483.

Oberfläche eines festen Stoffes, Dicke der durch Kondensation an ders. gebildeten flüssigen Schicht XLIX. 503.
Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung XLIX. 317.
Oberflächenenergie, Energie des Muskels als solche XLVIII. 747.
Oberflächenhäutchen, Beobachtungen darüber XLVII. 336.
Oberflächenschicht von wässerigem Amylalkohol, Zusammensetzung ders. XLIX. 381.
Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen", Abscheidung fester Körper in dens. XLVII. 336.
Oberflächenspannung XLIX. 624.
— flüssiger Luft, Bestimmung ders. XLVII. 630.
— von Flüssigkeiten, Bestimmung ders. durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Kapillarwellen XLVII. 630.
— von Flüssigkeiten, nach der Kapillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen ders. XLIX. 624.

Oberflächenspannung, von polarisiertem Quecksilber XLVII. 632.
Occlusion and inclusion of solvent by crystals XLVI. 189.
n-Oktan, kritische Konstante dess. XLVII. 369.
Optik für Photographen XLVIII. 512.
Optische Eigenschaften. Einige ders. des Jods. III. XLVIII. 374.
Organic Chemistry, A Text Book of XLVII. 128.
Organische Substanz, neue, in der atmosphärischen Luft XLIX. 120.
Organischer Chemiker, die Praxis dess. XLVII. 255.
Organismus, Wirkungen der Katalysatoren auf die Funktionen dess. XLIX. 247.
Osmotische Membranen, durch elektrolytischen Prozess hergestellt XLVII. 120.
Oxime und Phenylhydrazone, elektrolytische Reduktion ders. in schwefelsaurer Lösung XLIX. 636.
Oxoniumtheorie XLIX. 635.
Oxydation, anodische, von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwicklung XLIX. 621.
— des ammoniakalischen Kupferoxyduls XLIX. 632.
— — Ammoniaks und der Amine durch katalytische Wirkungen XLVIII. 506.
— — Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen XLIX. 208.
— durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor XLVIII. 743.
— elektrolytische, von Natriumthiosulfat, und ihr Mechanismus XLVII. 641.
— langsame, des Methans bei niedriger Temperatur XLVIII. 116.
— mit gasförmigem Sauerstoff, Reaktionsmechanismus bei ders. XLVII. 504.
— Salze seltener Erden als Erzeuger ders. XLVIII. 506.
Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs, Kompensationsverfahren zur Bestimmung ders. XLVII. 122.
Oxydations-Reduktionsvorgänge, gekoppelte. Systematik und Theorie ders. XLVI. 777.
Oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid XLVII. 347.
Oxyhämoglobin, dessen Verhalten im magnetischen Felde XLVII. 371.
Ozon, Bestimmung, Löslichkeit und Reaktion mit Hydroperoxyd XLVIII. 115.
— neue Reaktionen dess. XLIX. 628.
Ozonbildung XLVII. 747.
Ozonsäure XLIX. 627.
Ozonsäure und Hydrotetroxyd XLIX. 627.
Ozotypie XLVII. 639.

Paraffin, Leitfähigkeit und rückständige Ionisation des festen P.'s unter dem Einfluss der Radiumstrahlung XLVIII. 634.
Parthenogenese, künstliche bei Ringelwürmern und die Natur des Befruchtungsvorganges XLVIII. 746.
Passivität der Metalle XLVIII. 577.
Peroxyd, Existenz elektrolytischer Peroxyde des Bleies, Nickels und Wismuts XLVIII. 626.
Peroxyde, die Rolle ders. in der Chemie der lebenden Zelle XLIX. 628.
Peroxydschwefelsäure und ihre Salze, Wirkung von kolloidalem Platin auf dies. XLIX. 627.
Persulphates, their influence on the catalytic decomposition of hydrogen peroxyde by means of colloidal Platinum XLVI. 89.
Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. II. Band. 2. Hälfte XLIX. 127.
Phase, Rule and its Applications XLVIII. 637.
Phasenregel, Gibbssche, Beweis ders. XLVII. 375.
Phenylhydrazone und Oxime, elektrolytische Reduktion ders. in schwefelsaurer Lösung XLIX. 636.
Phosphor, Emanation dess. XLIX. 247.
— Reaktion zwischen dems. und Sauerstoff XLVIII. 118.
— über den roten XLIX. 631.
— und Schwefel unterhalb 100°, Gemische ders. XLIX. 122.
Phosphorige Säure, Esterifikation ders. durch Glyzerin und Glykol XLVII. 749.
Photographie mit Chlorsilbergelatine XLVII. 638.
Photographische Bilder, negative, Entstehen ders. XLVII. 502.
— Prozesse XLVII. 639.
Photosynthese ausserhalb des Organismus XLIX. 246
Phylloporphyrin, Vergleich dess. mit dem Mesoporphyrin XLVII. 377.
Physical Chemistry in the Service of the Sciences XLVII. 511.
Physikalisch-chemisches Centralblatt XLVII. 638.
— — Untersuchungen in der Amidgruppe XLVIII. 585.
— — Studien am sog. explosiven Antimon XLVII. 1.
Physikalische Chemie des Bleikammerprozesses XLVII. 513.

Physikalische Eigenschaften der Albuminmizelle XLVII. 627.
— Formelsammlung XLVIII. 753.
Physikalisches Praktikum für Anfänger XLVII. 754.
Physikochemische Untersuchungen in der Pyridinreihe XLVII. 126.
Pikrinsäure, elektrolytische Dissoziation ders. XLVI. 827.
Pinakon, Isomerisation dess. XLVII. 747.
Platin, Knallgaskatalyse durch dass. XLVI. 725.
Platinmetalle, die durch dies. hervorgerufene Inversion des Rohrzuckers XLVII. 733.
Platinum, Influence of persulphates on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by means of colloidal XLVI. 89.
Polarimetrie, ihre Anwendung zur Bestimmung der Weinsäure in Handelsprodukten XLVIII. 378.
Polarisation der X-Strahlen XLVIII. 628.
Polonium, magnetische Ablenkbarkeit und die Natur gewisser Strahlen, welche Radium und P. aussenden XLVIII. 626.
— seine Strahlung und die von ihm hervorgerufene sekundäre Strahlung XLVIII. 632.
— Strahlung des P. und Radiums XLVIII. 629.
Polyhalogenverbindungen der Erdalkalien XLVIII. 505.
Polymerisierung und kritische Konstanten einiger organischer Verbindungen XLVII. 498.
Polymorph, Untersuchung polymorpher Körper XLVIII. 123.
Polymorphe Substanzen, ihre Umwandlung XLVIII. 744.
Porzellan, Ausdehung dess. in hoher Temperatur XLVII. 631.
Potential, chemische und elektromotorische Kraft XLVIII. 376.
Potentiale, Einzel-, der Alkalimetalle: Natrium und Kalium XLIX. 384.
— Kontakt- XLIX. 125.
Potentialunterschied an der Grenzfläche von zwei verschiedenen, nicht mischbaren Lösungsmitteln, zwischen denen sich ders. gelöste Elektrolyt verteilt hat XLVII. 634.
Potentialunterschiede zwischen metallischem Kadmium und Lösungen von Jodkadmium in verschiedenen Lösungsmitteln XLIX. 382.
Potentiometer, Bestimmung elektrolytischer Widerstände mittels Gleichstrominstrumenten XLVII. 242.
Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie XLVII. 383.
Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse XLVII. 255.
Praxis des organischen Chemikers XLVII. 255.
Preisaufgabe XLVII. 384.
Propagation de l'électricité XLVIII. 128.
$\alpha\alpha_1$-Propylisopropylbernsteinsäure XLVII. 368.
Proteïnchrom, Absorption der ultravioletten Strahlen durch dass. XLVII. 377.
Prüfung und Berechnung ausgeführter Ammoniak-Kompressions-Kältemaschinen XLVII. 639.
Pseudomolekülverbindungen XLVII. 632.
Pseudosäuren, Charakteristik ders. durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze XLIX. 629.
— — — durch die Ammoniakreaktion XLIX. 629.
— — — durch Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol XLIX. 629.
— Theorie ders. XLVII. 618.
Pyridinreihe, physikochemische Untersuchungen darin XLVII. 126.
Pyrometer, neue Form dess. XLVII. 252.
Pyrophosphorsäure, Umwandlung ders. in Orthophosphorsäure XLIX. 245.

Quarz, geschmolzener, Ausdehnung dess. XLVII. 631.
Quarzkörner und Kalk, Schmelze ders. XLIX. 505.
Quecksilber, Bemerkung über die Änderung der spezifischen Wärme dess. mit der Temperatur XLVIII. 374.
— Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen dafür XLVII. 120.
— Dampfdruck dess. bei gewöhnlichen Temperaturen XLIX. 95.
— Doppelchloride von Cäsium und Q. und ihre Löslichkeit XLVIII. 252.
— kolloidales, Herstellung dess. XLIX. 633.
— polarisiertes, Oberflächenspannung dess. XLVII. 632.
Quecksilberbogen, infrarotes Emissionsspektrum dess. XLVIII. 256.
Quecksilberchlorid, Hydrolyse dess. XLVII. 107.
Quecksilbercyanurate, strukturisomere XLIX. 630.
Quecksilberhaloide, Nachtrag XLVII. 103.
Quecksilberlinien, Bau ders. XLVII. 382.
Quecksilberoxyd, das rote und gelbe, und die Quecksilberoxychloride XLVIII. 381.

Quecksilberoxyd, kolloidales, Silberoxyd, Silber und Gold XLIX. 633.
Quecksilbersulfat und die Normalelemente XLIX. 483.

Radioactivity XLVIII. 638.
Radioaktive Körper, ihre Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens XLVIII. 631.
— Stoffe XLVIII. 640.
— — Hypothese über ihre Natur XLVIII. 635.
— Substanzen, Untersuchungen darüber XLVIII. 639.
Radioaktivität XLVII. 499.
— Erzeugung induzierter R. durch das Aktinium XLVIII. 631.
— Fortschritte im Gebiete ders. XLVII. 377.
— induzierte, hervorgerufen durch Aktiniumsalze XLVIII. 630.
— induzierte in einem abgeschlossenen Raume, charakteristische Konstante des Verschwindens ders. XLIX. 248.
— induzierte und die Emanation des Radiums XLVIII. 627.
— Verschwinden der durch Radium auf festen Körpern induzierten R. XLVIII. 628.
— Versuche über dies. und die Entstehung von Helium aus Radium XLVII. 490.
Radium, Atomgewicht dess. XLIX. 121.
— Bunsenflammenspektrum dess. XLVII. 497.
— Eigenschaft der α-Strahlen dess. XLVIII. 636.
— Einfluss dess. auf einige chemische Reaktionen XLVII. 745.
— magnetische Ablenkbarkeit und die Natur gewisser Strahlen, welche R. und Polonium aussenden XLVIII. 626.
— pathogene Wirkung der Strahlung und Emanation des R. auf Gewebe und verschiedene Organismen XLVIII. 630.
— seine Emanation und ihre Diffusionskoeffizienten in der Luft XLVIII. 634.
— Strahlung des Poloniums und R. XLVIII. 629.
— Studien über dass. XLVII. 750.
— Versuche über die Bildung von Helium aus ihm XLVIII. 682.
Radiumbromid, oxydierende Wirkung der Strahlen dess. XLVII. 347.
— Verwandtschaft von R. und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht XLVIII. 126.
Radiumsalze, die durch diese freiwillig entwickelte Wärme XLVIII. 631.
— die durch diese hervorgerufene induzierte Radioaktivität XLVII. 750.
Radiumstrahlen, durch dies. hervorgerufene chemische Wirkungen XLVII. 746.
— ihr Einfluss auf sterile und befruchtete Eier und die ersten Stadien ihrer Entwicklung XLVIII. 632.
— — — — — Tiere während ihrer Entwicklung XLVIII. 632.
Rayons „N“ XLVIII. 640.
Razemisation, katalytische, des Amygdalins XLVII. 370.
Razemverbindungen, Spaltbarkeit ders. durch zirkular-polarisiertes Licht XLIX. 641.
Reaktion, Geschwindigkeit ders. zwischen Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure XLVIII. 373.
— Geschwindigkeiten ders. zwischen Ferrosulfat, Jodkalium und Chromsäure XLVIII. 375.
— Studium einer umkehrbaren $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ XLVII. 629.
— und umgekehrte Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung, Geschwindigkeit ders. XLVII. 121.
— zwischen Glukose und den Karbonaten des Cers XLVII. 502.
— zwischen Phosphor und Sauerstoff XLVIII. 118.
Reaktionen, chemische, bei extrem hohen Temperaturen XLVI. 287.
— welche in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen, theoretische Betrachtung über dies. XLIX. 368.
Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen XLVII. 56.
— — — — Theorie ders. XLVII. 52.
— vor Erreichung des vollständigen Gleichgewichts und des Umwandlungspunktes. II. Teil XLVII. 371.
— und freie Energie XLIX. 61.
Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff XLVII. 504.
Rechentafeln, logarithmische für Chemiker. 4. Aufl. XLIX. 126.
Recherches sur les substances radioactives XLVIII. 639.
Reduktion der Kohlenstoffoxyde und der Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Azetylenreihe zu solchen der Methanreihe XLVII. 501.
— elektrische XLVII. 257.
— elektrolytische, des Kaliumchlorats XLVII. 244.
— — des Nitrobenzols, Bedeutung des Kathodenmaterials für dies. XLVII. 418.
— von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre XLVIII. 435.

Reduktions-Oxydationsvorgänge, gekoppelte, Systematik und Theorie ders. XLVI. 777.
Reduktionswirkung der Kohle auf Metallverbindungen XLVII. 629.
Reflexionsvermögen von Selen, Cyanin und Glas im Ultraviolett XLVIII. 255.
— von Metallen XLVII. 381.
Regnault, Gesetz dess., Bemerkungen zu der Untersuchung des Herrn J. von Zawidzki XLVIII. 241.
Regnaultsche Gesetz, über das XLVI. 21.
Reibung, Beiträge zur Bestimmung der relativen innern R. von Flüssigkeiten XLVIII. 641.
— innere, von Flüssigkeitsgemischen XLIX. 590.
— — von Lösungen XLVI. 867.
— — von Nichtelektrolyten XLVII. 380.
Reifkurven XLVI. 379.
Reinigungsvermögen d. Seife XLVIII. 254.
Repetitorium der Chemie. 11. Auflage XLVIII. 749.
Rhodanammonium, dynamische Isomerie dess. XLVII. 246.
Rhodanwasserstoff, Jodometrie dess. XLIX. 637.
Rohrzucker, Inversion dess., hervorgerufen durch Platinmetalle XLVII. 733.
Rollfilms, Arbeiten damit XLVIII. 637.
Röntgenstrahlen, mittels ders. gebildete Ionen, Bestimmung der Ladung auf dens. XLIX. 503.
Rotationserscheinungen der Laktose XLVI. 620.
Rotationspolarisation, mechanisch bewerkstelligt XLVIII. 370.
Rotationsvermögen der Ester des Borneols, Isoborneols und der Kamphokarbonsäure XLVIII. 627.
Rubidium, Beziehungen dess. zum Kalium einerseits und zum Cäsium anderseits nach kristallographischen Beobachtungen XLVIII 123.
Rubin, künstliche Bildung dess. durch Schmelzen XLIX. 242.

Salpetersäure, Absorptionsspektra ders. in verschiedenen Konzentrationen XLVIII. 115.
— chemische und physikalische Eigenschaften der konzentrierten S. XLVIII. 116.
— Verdrängung ders. aus Nitraten durch Ameisensäure XLVII. 629.
Salpeterschwefelsäuregemische. XLIX. 697.
Salze, Identifizierung basischer S. XLVIII. 372.
Salzflamme, Ionisation ders. XLIX. 244.
Salzgemische, Elektrolyse ders. XLIX. 124.
Salzlösungen, innerer Druck in wässerigen XLVII. 379.
— Verdünnungskonstante ders. XLVII. 752.
Salzsäure, Einwirkung ders. auf die Sulfate des dreiwertigen Aluminiums, Chroms und Eisens XLIX. 121.
— Einwirkung von in verschiedenen Lösungsmitteln gelöster auf Metalle XLVII. 238.
— Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dieser, Jodkalium und Kaliumchlorat XLVII. 122.
Sättigungserscheinungen, Theorie ders. binärer Gemische XLVIII. 330.
Sauerstoff, die basischen Eigenschaften dess. XLIX. 634.
— gasförmiger, Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit dems. XLVII. 504.
— komprimierter, Verunreinigungen dess. und ihre Rolle bei der Ausführung der Bestimmungen mittels der kalorimetrischen Bombe XLIX. 243.
— mehrwertiger XLIX. 635.
— Verdampfungswärme dess. und von Schwefeldioxyd XLIX. 597.
— vierwertiger, basische Eigenschaften dess. XLIX. 634.
— Wirkung dess. auf Merkurisulfid XLVII. 631.
Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul XLVII. 504.
Sauerstoff- und Stickstoffdampf, deren spezifische Volumina bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs XLVII. 372.
Säure, Stärke der unterchlorigen S. XLVIII. 610.
— zur Kenntnis der unterchlorigen S. XLVIII. 601.
— Zusammensetzung der Caroschen S. XLVIII. 249.
Säuren, Affinitäten mehrbasischer XLVIII. 114.
Schichtbildung in Lösungen XLVII. 632.
Schirme, die nur für das ultraviolette Licht durchlässig sind, und deren Anwendung in der Spektrumphotographie XLVIII. 250.
Schloemilchs Handbuch der Mathematik XLVII. 254.
Schmelzen, kongruente und inkongruente bei Doppelsalzen XLVIII. 109.
Schmelzgemisch der Nitrophenole mit Naphthalin XLIX. 688.
Schmelzpunkt beim Glaubersalz, Abhängigkeit dess. vom Druck XLVI. 818.

Schmelzpunkte von Kalziumsilikat, Natriumsilikat und ihren Mischungen XLIX. 620.
Schmelztemperaturen der Legierungen des Natriums mit Kalium XLVII. 509.
Schmelzwärme des Eises, Bestimmung ders. XLIX. 251.
Schwefel, freier, Gegenwart dess. im Schwefelwasser der Grotte zu Luchon XLIX. 247.
— Mischkristalle von S. und Selen XLVIII. 742.
— unterhalb 100°, und Phosphor, deren Gemische XLIX. 122.
Schwefeldioxyd und Sauerstoff, Verdampfungswärme ders. XLIX. 597.
— Verteilung dess. zwischen Wasser und Chloroform XLIX. 623.
Schwefelharnstoff, Dissoziation seiner Verbindung mit Jod XLVII. 375.
Schwefelkohlenstoff, Brechungsvermögen von Lösungen in dems. XLVII. 631.
— seine Konstanten XLVIII. 740.
Schwefelwasserstoff, einige Eigenschaften dess. XLVII. 500.
— Einwirkung der Ammoniummetalle auf dens. XLVII. 747.
— seine Einwirkung auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung XLVIII. 744.
— Zustand dess. in Mineralquellen XLIX. 217.
Seife, Reinigungsvermögen ders. XLVIII. 254.
Seifenlösungen, Studie ders. XLVIII. 254.
Selbstinduktion, Einfluss ders. auf Funkenspektren XLII. V502.
Selen, flüssiges Hydrosol dess. XLVIII. 739.
— Mischkristalle von Schwefel und S. XLVIII. 742.
Selenwasserstoff, einige Eigenschaften dess. XLVII. 500.
Serumtherapie, Anwendung der physikalischen Chemie auf dies. XLVII. 639.
Siedepunkt des reinen Stickstoffs XLVII. 379.
Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten XLVII. 247.
Siede- und Gefrierversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen XLVI. 853.
Silber, benzoesaures, Löslichkeit dess. XLIX. 633.
— elektrochemisches Äquivalent dess. XLIX. 123.
— Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch S. XLVIII. 744.
— Farben von allotropem S. XLVIII. 377.
— kolloidales, Gold, Silberoxyd und Quecksilberoxyd XLIX. 633.
Silber und Gold, kolloidales XLIX. 633.
Silbernitrat, Elektrolyse dess. XLIX. 118.
Silberoxyd, kolloidales, Quecksilberoxyd, Silber und Gold XLIX. 633.
Silbersalze, deren Einwirkung auf Lösungen des Ammoniumpersulfats XLVII. 374.
— die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher XLVI. 1.
Silbersulfat, Löslichkeitsverhältnisse dess. XLVII. 505.
Silikate, zur Theorie ders. XLIX. 384.
Silikatschmelzlösungen. I. XLVII. 756.
Silizium, Verbindungen dess. mit Kobalt, und ein neues Kobaltsilizid XLIX. 238.
— Zustand dess. im Eisen und Ferrosilizium XLVII. 751.
Siliziumhydrür, Si_2H_6, neue Darstellungsmethode dess. XLIX. 247.
Siliziumwasserstoff, ein neuer, Herstellung und Eigenschaften dess. XLVII. 501.
Simonyit, Hallstädter, Identität dess. mit dem Astrakanit XLIX. 607.
Solubility, Thiocyanates of Silver and Potassium, their S. XLVI. 79.
Sonnenspektrum, gasförmige Konstitution seiner H- und K-Linien neben einer Diskussion der umgekehrten Gaslinien XLVIII. 370.
Sonnenstrahlung, Existenz durchdringungsfähiger S. XLVIII. 634.
Spaltbarkeit der Kristalle XLIX. 117.
— von Razemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht XLIX. 641.
Spektra of ignited gases and vapours XLIX. 510.
Spektren, Existenz einer Beziehung zwischen dens., einiger Elemente und den Quadraten der Atomgewichte XLVIII. 250.
Spektrum, dissoziierende Wirkung verschiedener Gebiete dess. XLIX. 119.
Spektrumphotographie, Schirme, die nur für das ultraviolette Licht durchlässig sind, und deren Anwendung in ders. XLVIII. 250.
Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds XLVI. 720.
Stahl, seine Ausdehnung XLVIII. 507.
— Ausdehnung dess. bei höherer Temperatur XLVII. 500.
Stärke der unterchlorigen Säure XLVIII. 610.
Stereochemie XLVIII. 509.
— Beitrag zur St. der Kohlenstoffverbindungen XLVIII. 40.
Stickoxyde, direkte Hydrogenisation ders. nach dem Kontaktverfahren XLIX. 124.

Stickstoff, reiner, dessen Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung XLVII. 379.
Stickstoffatom, das fünfwertige XLVI. 293.
Strahlen, Eigenschaft der α-Strahlen des Radiums XLVIII. 636.
— magnetische Ablenkbarkeit und die Natur gewisser Str., welche Radium und Polonium aussenden XLVIII. 626.
— Polarisation der X-Strahlen XLVIII. 628.
— welche vom radioaktiven Blei ausgesandt werden XLVIII. 635.
— Wellenlänge der N-Str. bestimmt aus deren Diffraktion XLVIII. 636.
Strahlenart, ihr Vorkommen in dem Lichte der Auerbrenner, welche Metalle und Holz durchdringt XLVIII. 633.
Strahlenbündel, Wirkung polarisierter Str. auf sehr kleine elektrische Funken XLVIII. 633.
Strahlung des Poloniums und die von ihm hervorgerufene sekundäre Strahlung XLVIII. 632.
— des Poloniums und Radiums XLVIII. 629.
— neue Quellen von ders., die Metalle, Holz usw. zu durchdringen vermag, und neue Wirkungen dieser Strahlung XLVIII. 633.
— pathogene Wirkung ders. und Emanation des Radiums auf Gewebe und verschiedene Organismen XLVIII. 630.
Strahlungserscheinungen, eigentümliche XLVII. 497.
Studie von Seifenlösungen XLVIII. 254.
Studien über Diffusion XLVII. 501.
— über dynamische Isomerie XLVIII. 120.
Substitution einer Nitrogruppe, Geschwindigkeit ders. in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl XLIX. 329.
— eines Halogens, Geschwindigkeit ders. durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols XLIX. 341.
Sulfate des dreiwertigen Aluminiums, Chroms und Eisens, Einwirkung der Salzsäure auf dies. XLIX. 121.
Sulfide, Studien über kolloidale XLVIII. 739.
Sulfomonopersäure, Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen dies. XLIX. 638.
Sulfurylchlorid, katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen dess. XLIX. 632.
Sulphocyanates, electrical Conductivity of Solutions in XLVI. 64.
Suspensionen, Ausflockung von S., bzw. Kolloiden und die Bakterienagglutination XLVIII. 385.
Sylvin, spezifisches Gewicht dess. XLIX. 505.
Symmetrie, molekulare und kristallographische von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen XLIX. 506.
Synthese der wasserfreien Alkalihydrosulfite und Erdalkalihydrosulfite. XLIX. 240.
System der Kinetik im Grundriss XLIX. 256.

Tartramid, Einfluss verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität dess. XLVIII. 120.
Tatesches Gesetz und die Bildung flüssiger Tropfen I. XLIX. 238. 240.
Technich-chemische Analyse XLVIII. 509.
Télégraphie sans fils XLVIII. 636.
Tellur, kolloidales XLVIII. 739.
Tellursäure, Dimorphie ders. $Te(OH)_6$ XLVIII. 123.
Tellurwasserstoff, einige Eigenschaften dess. XLVII. 500.
Temperaturen, Erzeugung und Erhaltung niederer XLVII. 751.
— Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende XLVII. 729.
— Methode zur absoluten Bestimmung sehr niedriger XLVII. 750.
— — — Auswertung ders. in absoluter Skala XLIX. 249.
— niedrige, Zusammenstellung der Literaturquellen darüber XLVII. 238.
Temperaturkoeffizient des Magnetismus einiger Salzlösungen der Eisengruppe XLVII. 633.
Terlinguait XLIX. 504.
Ternäre Systeme I. XLVII. 637.
Tetrachlorkohlenstoff, Dampfdrucke im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. I. XLVII. 445.
Tetraquodiammin- und Diazidodiaquodiamminchromsalze XLIX. 630.
Text-Book of Organic Chemistry XLVII. 128.
Text-Books of Physical Chemistry XLVIII. 637.
Thalliumlegierungen XLVII. 506.
Thalliumsulfate und Doppelsulfate XLVII. 376.
Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehreren aufeinander folgenden Phasen verlaufen XLIX. 368.

Theoretische Chemie XLVII. 253.
Theorie, allgemeine der Wirkung einiger Diastasen XLIX. 244.
— der amphoteren Elektrolyte XLIX. 82.
— — Bewegungsübertragung XLVIII. 749.
— — Edison Nickel-Eisen-Zelle XLVII. 245.
— — Elektrizität und des Magnetismus XLVII. 256.
— — elektrolytischen Dissoziation XLVIII. 251.
— — — Kupfergewinnungsmethoden XLIX. 250.
— der kapillarelektrischen Erscheinungen XLVIII. 513. 542.
— — Muskelkontraktion XLVIII. 746.
— — Pseudosäuren XLVII. 618.
— — Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen XLVII. 52.
— — Sättigungserscheinungen binärer Gemische XLVIII. 330.
— des Edisonschen Akkumulators XLIX. 381.
— des elektrolytischen Gleichrichters XLVII. 242. 244.
— katalytischer Reaktionen XLVII. 353.
— kinetische, der Diffusion, Folgerung aus ders. XLIX. 239.
— thermoelektrische, der Konzentrationszellen XLIX. 379.
— und Systematik gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge XLVI. 777.
— Vorschlag zur Th. der Aluminiumanode XLVIII. 252.
— zur Th. der Kapillarität XLVIII. 1.
Théorie analytique de la chaleur XLVII. 253.
— Gyrostatique de la Lumière XLVII. 755.
Theorie der Indikatoren XLVIII. 380.
Theory of Capillarity and Colloidal solutions XLVI. 197.
Thermische Untersuchung der Metaphosphorsäure XLIX. 248.
Thermochemie, ein neues Gesetz ders. XLVII. 236.
Thermochemische Konstante XLVII. 236.
— Untersuchungen der Chinaalkaloide XLVIII 625.
Thermodynamik der bioelektrischen Ströme. I. XLVII. 509.
— graphische, elektrochemischer Prozesse XLVII. 310.
Thermodynamique. I. XLVIII. 512.
Thermodynamische Korrektion des Gasthermometers XLIX. 502.
Thermoelektrisches Verhalten von Nickelnitrat XLIX. 380.
Thermoelektrizität des Stahles und des Nickeleisens XLVII. 498.
— einiger Metalle XLVII. 637.
Thermoelektromotorische Kraft, ohne Temperaturunterschied XLIX. 379.
— Kräfte, deren Rolle in einem Voltaelement XLIX. 379.
Thermokraft, einiger Metalle XLVII. 637.
Thermometer für niedere Temperaturen XLVII. 751.
Thermometrische Verwendung des Kohlensäureschnees XLVII. 380.
Thiocyanates of Silver and Potassium and their Solubility XLVI. 79.
Thioharnstoff, dynamische Isomerie dess. XLVII. 246
Thiokarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze XLIX. 623.
Toxische Wirkung von H- und OH-Ionen auf Maissämlinge XLVIII. 504.
Traité d'analyse des substances minérales. Tome II. XLIX. 125
Translationen und Biegungen XLIX. 117.
Transporteur zur Bestimmung der Indizes der Kristallflächen XLIX. 118.
Travaux pratiques de chimie organique XLVII. 758.
Trennung, qualitative, von Arsen, Antimon und Zinn XLVII. 250.
Triacetylglukose, Hydrolyse ders. durch Enzyme XLVII. 123.
Tripelthiocyanate, Untersuchung und Vergleichung einiger isomorpher T. XLVIII. 122.
Triphenylmethan und Dibenzalazeton XLIX. 635.
Triphenylmethyl XLIX. 635.
Tropfelektroden, Versuche mit solchen XLVIII. 513; XLIX. 709.

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs XLVIII. 510.
Überchlorsäure, ihre Hydrate XLVIII. 739.
Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen XLVIII. 745.
Überjodsäure, freie, Darstellung ders. durch Elektrolyse XLIX. 637.
Übersäuren, Katalyse ihrer Salze XLVIII. 739.
Umkehrbarkeit von Enzym- und Fermentwirkung XLVIII. 249.
Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure XLIX. 245.
— des Diamants in schwarzen Kohlenstoff während der Oxydation XLIX. 245.
— — Zinksulfats XLVII. 242.
— polymorpher Substanzen XLVIII. 744.

Umwandlung und Bildung von fliessenden Mischkristallen XLVIII. 129.
Umwandlungen, isomere, der Elemente während der Zersetzungen und Verbindungen XLIX. 245.
Umwandlungspunkt, angeblicher, des Kadmiumsulfathydrats $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ XLVII. 379.
Umwandlungspunkte und Löslichkeiten des Lithiumnitrats und seine Hydrate XLVII. 251.
Umwandlungstemperaturen des Stahls, Untersuchung ders. mit Hilfe der dilatometrischen Methode XLVII. 500.
Unterchlorige Säure, ihre Stärke XLVIII. 610.
— — zu ihrer Kenntnis XLVIII. 601.
Unterchlorigsaure Salze, zur Kenntnis ihres Übergangs in chlorsaure Salze XLVII. 633.
Unterkühlung von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe XLVII. 377.
Untersuchung einiger künstlich dargestellter Verbindungen XLVIII. 123.
— und Vergleichung einiger isomorpher Tripelthiocyanate XLVIII. 122.
Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen XLVIII. 639.
Unvollkommenheit des Stoffwechsels XLIX. 508.
Uran, Radioaktivität dess. XLVII. 751.
Urobilin, Absorption der ultravioletten Strahlen durch dass. XLVII. 377.

Vakuumdestillation XLIX. 638.
— Apparat zur kontinuierlichen XLVII. 236.
Vanadiumsilizid, Darstellung und Eigenschaften dess. XLIX. 120.
— neues, Darstellung und Eigenschaften dess. XLIX. 239.
Vektordifferentiation und Vektorintegration XLIX. 256.
Veränderungen des Atomvolumens, Bedeutung ders. 4. Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken XLIX. 15.
Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen XLVIII. 365.
Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden XLVII. 749.
— — Goldes mit Chlor XLVII. 748.
Verbrennung, Mechanismus ders. XLVIII. 117.
Verbrennungswärme des Wasserstoffs XLVIII. 377.
— einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen XLVIII. 345
Verdampfungswärme der Luft XLIX. 252.
— direkte Methode zur Bestimmung der latenten XLVIII. 115.
— von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd XLIX. 597.
Verdünnungskonstante der Salzlösungen XLVII. 752.
Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einfluss des Lichts XLVII. 250.
Vererbung künstlich erzeugter Farbenänderungen von Oszillatorien XLVIII. 746.
Verfahren zur Bestimmung des inneren Widerstandes, das auf schnell polarisierende Zellen anwendbar ist XLIX. 252.
Verflüssigung der radioaktiven Emanationen XLIX. 503.
— von Gasgemischen XLIX. 101.
Versuche über die Grenze der Stromintensität, bei welcher noch deutliche elektrolytische Wirkungen im Elektrometer auftreten XLIX. 238.
Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl-, bzw. Äthylalkohol XLIX. 336.
— von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform XLIX. 623.
Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs und ihre Rolle bei der Ausführung der Bestimmungen mittels der kalorimetrischen Bombe XLIX. 243.
Viskosität des lebenden menschlichen Blutes XLVII. 637.
— von Lösungsgemischen gewisser Salze, Verhältnis ders. zu ihrem Ionisationszustand XLVII. 376.
Voltasche Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten XLIX. 382.
Volumen, kritisches, Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung dess. XLIX. 199.
Volumenänderungen in den Clarkschen und in den Kadmiumzellen, und ihre Beziehung zur Veränderung der elektromotorischen Kraft unter dem Einflusse von Druck XLVIII. 369.
Volumina, spezifische, von Diisopropyl und Diisobutyl XLVII. 369.
— — — Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs XLVII. 372.
Vorkommen der „seltenen Erden“ im Mineralreich XLIX. 253.
Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie XLVIII. 753.
Vorlesungsversuch mit einem undissoziierten Salz XLVIII. 379.
Vortrag, v. Dewar XLIX. 502.

Wärme, Bemerkung über die Änderung der spezifischen W. des Quecksilbers mit der Temperatur XLVIII. 374.
— die durch Radiumsalze freiwillig entwickelte W. XLVIII. 631.
— spezifische des Wasserdampfes XLIX. 507.
— — von Lösungen XLIX. 252.
— Verhältnis der spezifischen W. bei konstantem Druck und konstantem Volumen für Luft und Wasserstoff XLVIII. 251.
Wärmeäquivalent, mechanisches XLIX. 503.
Wärmedurchgang durch Heizflächen XLVII. 497.
Wärmekapazität des Wassers XLIX. 503.
Wärmeleitung und Wärmekapazität einiger Metalle XLVII. 637.
Wärmetönung bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf pyrogallussaures Kalium XLVII. 745.
Wasser, Beziehung der Dielektrizitätskonstante dess. zur Temperatur und Frequenz XLVIII. 256.
— Einfluss dess. auf die Geschwindigkeit einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl XLIX. 333.
— — — — — — der Ätherbildung XLIX. 336.
— Elektrolyse dess. XLVII. 241.
— gegenseitige Löslichkeit von Nikotin darin XLVII. 113.
— Wärmekapazität dess. XLIX. 503.
Wasserdampf, das Gleichgewicht zwischen dems., Eisen, Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff XLVII. 385.
— spezifische Wärme dess. XLIX. 507.
Wasserproblem, seine Geschichte XLVIII. 504; XLIX. 380.
Wasserstoff, Apparat zur Darstellung von reinem W. XLVIII. 740.
— Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung für dens. XLIX. 625.
— Diffusion dess. durch Platin XLIX. 626.
— fester, Bildung von festen Körpern bei niedern Temperaturen mit Rücksicht dar. XLIX. 224.
— Verbrennungswärme dess. XLVIII. 377.
Wasserstoffdioxyd, wässeriges, Erniedrigung seines Gefrierpunktes durch Salze und Säuren XLVII. 120.
Wasserstoffperoxyd, spielt dass. eine Rolle in der lebenden Zelle? XLIX. 628.
Wasserstoffsuperoxyd, dessen Stabilitätsgebiet XLVI. 720.
— Erniedrigung des Gefrierpunkts von wässerigem W. durch Schwefelsäure und Essigsäure XLVIII. 382.
— Historisches über die elektrolytische Entstehung dess. XLIX. 620.
— Jodionenkatalyse dess. XLVII. 185; XLVIII. 368.
— zur Kenntnis dess. XLIX. 619.
Wasserstrom, mathematischer Ausdruck der Geschwindigkeit des einseitigen W. durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer XLVIII. 596.
Wasserwert eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten XLVII. 377.
Wechselstrom mit Elektrolyse XLVI. 213.
Wegscheider, R., Erwiderung auf dessen Bemerkungen XLVII. 223.
Wellenlänge der N-Strahlen bestimmt aus deren Diffraktion XLVIII. 636.
Wellenlängen-Tabellen XLVIII. 755.
Wertigkeit, toxische und antitoxische Wirkungen der Ionen als Funktion ihrer W. und möglicherweise ihrer elektrischen Ladung XLVIII. 746.
Widerstand, elektrischer, des Bleisulfids bei sehr niedrigen Temperaturen XLIX. 241.
— — von Flüssigkeiten, ein Gefäss zur Messung dess. XLIX. 238.
— — wenig leitender Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen XLIX. 238.
— innerer, Verfahren zur Bestimmung dess., anwendbar auf schnell polarisierende Zellen XLIX. 252.
Widerstände, Bestimmung elektrolytischer mittels Gleichstrominstrumenten (Potentiometer) XLVII. 242.
Wismut, elektrolytische Bestimmung dess. XLIX. 637.
— Existenz elektrolytischer Peroxyde des Bleies, Nickels und W. XLVIII. 626.
Wissenschaft und Hypothese XLIX. 254.

Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten XLVII. 635. 636.
Zellen, elektrolytische, mit festem Elektrolyt XLIX. 384.
— Voltasche mit geschmolzenen Elektrolyten XLIX. 382.
Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde XLVII. 381.

Zersetzungsbedingungen des Ammoniumnitrits XLVIII. 114.
Zersetzungsprodukte, experimentelle Notizen über die anodischen Z. wässeriger Natronlauge XLVIII. 742.
Ziele der Leuchttechnik XLVII. 383.
Zink, Auflösungsgeschwindigkeit dess. in sauren Lösungen XLVII. 503.
Zinkoxyd, Hydratation dess. XLIX. 119.
Zinksulfat, Umwandlung dess. XLVII. 242.
Zinn, chemisches Gleichgewicht zwischen Blei und dems. bei Gegenwart ihrer Salzlösungen XLVIII. 246.
— dessen qualitative Trennung von Arsen und Antimon XLVII. 250.
— Legierungen dess. mit Aluminium XLVII. 750.
— Physikalisch-chemische Studien an dems. XLVIII. 243.
Zinnlegierung, Konstitution ders. XLVII. 372.
Zirkular-polarisiertes Licht, Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch dass. XLIX. 641.
Zuckerinversion, Kinetik ders. XLVIII. 353.
Zusammendrückbarkeiten, neue Methode, dieselben zu bestimmen XLIX. 1.
Zusammensetzung, Beziehungen zwischen der Farbe und ders. XLVIII. 256.
— chemische des Axinits XLVIII. 124.
— — und Kristallform XLIX. 118.
— — chemischen Elemente XLVIII. 510.
— — Gashydrate XLIX. 245.
— — Caroschen Säure XLVIII. 249.
Zustandsgleichung, die physikalischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte ders. XLIX. 620.
— genauere, der Gase XLVII. 471; XLIX. 129.
Zwillingsbildung, Beitrag zu ders. XLVIII. 124.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.